

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

MARIE-THÉRÈSE GENEIX

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES EPOXYDES TERPÉNIQUES

2^e THÈSE. PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 Novembre 1957 devant la Commission d'Examen.

MM. R. RAMBAUD *Président.*

A. KERGOMARD
BROCHE } *Examineurs.*

THESES

PRESENTEES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND

Pour obtenir
LE TITRE D'INGENIEUR-DOCTEUR
Par

MARIE-THERESE GENEIX



1re THESE .- CONTRIBUTION A L'ETUDE DE QUELQUES REACTIONS
DES EPOXYDES TERPENIQUES.

2e THESE .- PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE.

Soutenues le 26 Novembre 1957 devant la Commission d'examen.

MM. RAMBAUDPrésident
KERGOMARD Examineur.
BROCHE , Examineur.

FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND

Boyen..... M. DELANGE

PROFESSEURS

MM. DUBOIS, Physique Générale.
BLANC, Mécanique Rationnelle.
JAFFRAY, Physique Générale.
RAMBAUD, Chimie Générale .
REMY, Chimie Industrielle.
TRUFFAULT, Chimie Organique.
HOVASSE, Zoologie et Biologie Animale.
CHAZE, Botanique Pure et Appliquée.
ROQUES, Géologie-Minéralogie.
LAPADU-HARGUES, Minéralogie.
SAMUEL, Mathématiques.
RAOULT, Physique.
LUTZ, Zoologie.
CHAMPAGNAT, Botanique.
TAGLANG, Physique.
DUPLESSIS-KERGOMARD, Chimie (P.C.B.)
PARIAUD, Chimie-Physique.
Mme HENNEQUIN; Mathématiques.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance :
à Monsieur le Professeur RAMBAUD, qui a accepté la
tâche fastidieuse de relire les manuscrits et qui
m'a apporté une aide précieuse dans la rédaction
de ce travail.

A Monsieur KERGOMARD, qui a bien voulu
m'accueillir dans son laboratoire, et guider
constamment mes recherches par ses conseils
éclairés et sa bienveillance.

Je remercie également Monsieur BROCHE qui a
bien voulu examiner mon travail.

Je tiens aussi à remercier monsieur le
Professeur ROCQUES qui a bien voulu m'autoriser
à utiliser le spectrographe ultra-violet du
laboratoire de Géologie de la Faculté, ainsi que
Messieurs THERON et VIALETTE qui m'ont guidé pour
l'utilisation de cet appareil.

Je remercie également Madame VESSIERE qui
s'est chargée de la détermination des spectres

. RAMAN.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546606_0026

CONTRIBUTION A L'ETUDE
DE QUELQUES EPOXYDES TERPENIQUES

INTRODUCTION

Les époxydes terpéniques ont été peu étudiés jusqu'à présent, car leur préparation était difficile. On savait les obtenir en oxydant les carbures par les peracides, mais la préparation de ces derniers était longue ou difficile. Actuellement, de nouvelles méthodes de préparation ayant été mises au point, les époxydes sont facilement accessibles, avec de bons rendements. Ils sont intéressants à étudier, car ils permettent d'effectuer la synthèse de produits malaisés à obtenir jusqu'ici.

Ce travail est divisé en quatre parties, concernant quatre réactions différentes réalisées sur quelques époxydes terpéniques.

II- Isomérisation des époxydes sur alumine

Elle a été étudiée :

- 1°) Pour l'oxyde de limonène,
- 2°) Pour l'oxyde de carvomenthène,
- 3°) Pour l'oxyde de tétrahydromyrcène.

Elle est imaginable, soit sans changement de la structure initiale, par simple migration d'hydrogène, soit avec modification de structure et formation de cycle à 5 atomes de carbone. Cette dernière réaction n'a jamais été observée. Elle semble peu courante dans la série terpénique.

II -- Action de l'anhydride acétique sur l'époxyde de limonène

L'anhydride acétique réagit à chaud sur l'oxyde de limonène pour donner un diester acétique. Par pyrolyse de ce dernier, nous avons pu préparer l'acétate de carvyle. Une préparation analogue a déjà été réalisée, mais la méthode employée est plus longue, et donne un rendement inférieur.

III -- Addition des alcools aux époxydes, en présence des alcoolates de sodium.

Son alcoolate de sodium, jouant le rôle de catalyseur, un alcool réagit sur les époxydes pour donner des hydroxy-éther-oxydes.

En acétylant la fonction alcool on obtient des esters acétiques d'odeur agréable, éventuellement intéressants en parfumerie.

Cette réaction a été étudiée avec l'alcool éthylique :

- 1°) Sur l'époxyde de limonène ,
- 2°) Sur l'époxyde de carvomenthène, .

Un essai a été fait également avec l'alcool méthylique sur l'époxyde de carvomenthène.

IV -- Hydrogénation des époxydes.

Dans certaines conditions, l'hydrogénation entraîne l'ouverture du cycle époxydique, et la formation d'un alcool.

D'après la formule des époxydes étudiés, cet alcool pourrait être, soit un alcool secondaire, soit un alcool tertiaire.

L'expérience a montré qu'en opérant sous pression et à chaud, en présence de nickel de RANEY, on obtenait uniquement des alcools secondaires.

L'hydrogénation a été étudiée :

- 1°) Pour l'époxyde de carvomenthène,
- 2°) Pour l'époxyde d' α pinène,
- 3°) Pour l'époxyde de β pinène,
- 4°) Pour l'époxyde de tétrahydromyrcène.

Dans une première partie, nous faisons une étude théorique de ces diverses réactions ; nos résultats y sont exposés et, le cas échéant, discutés d'un point de vue stéréochimique. Une partie expérimentale fait suite, qui reprend le plan indiqué ci-dessus.

Age Group	Male	Female
18-24	5	5
25-34	4	4
35-44	3	3
45-54	2	2
55-64	1	1
65-74	1	1
75-84	1	1
85-94	1	1

REMARQUES PRELIMINAIRES

Dans toute la suite :

a) les points de fusion sont donnés corrigés. Ils ont été déterminés dans des tubes capillaires.

b) les activités optiques, indiquées par α_D ont été mesurées sur 10 cm, pour la raie jaune (5791 Å) du mercure.

c) les spectres ultra-violets ont été déterminés dans l'éthanol à 96° avec un spectrophotomètre JOBIN et YVON.

d) les microanalyses ont été effectuées au laboratoire de microanalyse de l'ECOLE NORMALE SUPERIEURE.

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

PREMIERE PARTIE

ISOMERISATION DES EPOXYDES SUR ALUMINE

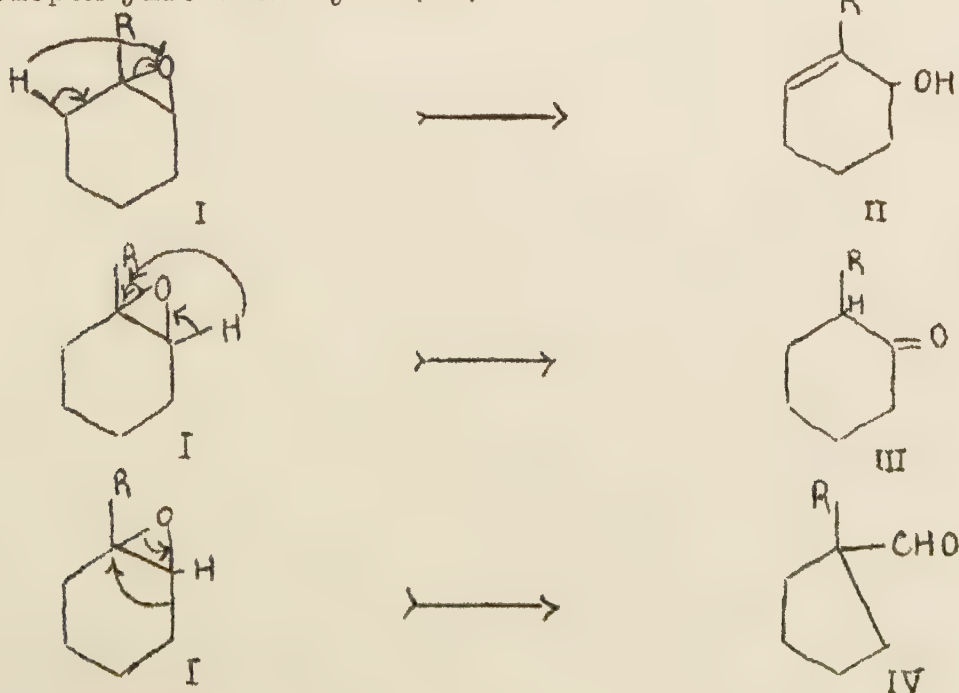
Introduction:

On sait que les époxydes d'alkyl-cyclohexènes (I) peuvent subir différentes réactions d'isomérisation, avec rupture du cycle époxydique. Cette rupture peut se faire :

1°) Sans modification de la structure homocyclique, par déplacement d'hydrogène, et migration de doublets électroniques, ce qui donne :

- _ Soit un alcool éthylénique (II)
- _ Soit une cétone (III)

2) Avec raccourcissement de homocycle et formation d'un cyclopentylformaldéhyde (IV)



L'isomérisation peut être le fait de la chaleur seule. Elle est réalisée le plus souvent en présence de catalyseurs comme l'alumine.

Nous avons étudié l'action de l'alumine vers 200° sur le monoépoxyde de limonène et sur les époxydes de carvométhène et de tétrahydromyrcène.

En ce qui concerne les deux premiers nous avons obtenu exclusivement des isomérisations des types (II) et (III) et n'avons jamais observé la formation de cycle à 5 atomes de carbone.

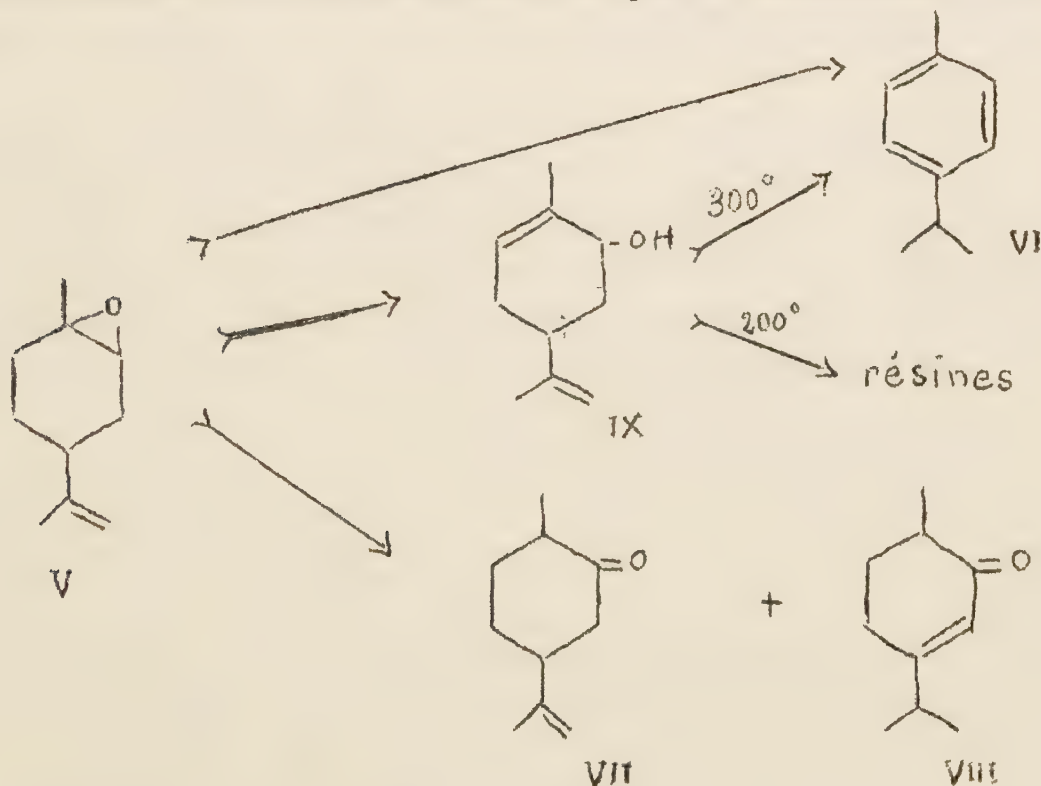
Pour l'époxyde de tétrahydromyrcène, nous avons obtenu seulement une isomérisation du type (II).

I) Isomérisation de l'époxyde de limonène

L'isomérisation de l'époxyde de limonène (V) sur alumine, a fait l'objet de travaux récents de E. ROYALS et L.L. HARRELL(1) Opérant à 310° - 320° ces auteurs ont isolé d'une part du cymène (VI) et d'autre part un mélange de dihydrocarvone (VII) et de carvénone (VIII).

Travaillant à 200° seulement nous avons obtenu des résultats en partie différents, puisqu'ils mettent en évidence la formation :

- A) de carvéol (IX) lequel se résinifie avec le temps,
- B) d'une fraction cétonique, contenant une forte proportion de dihydrocarvone (VII) et seulement un peu de carvénone (VIII)



Il semble évident qu'à 310° , température choisie par ROYALS et HARRELL, le carvéol se transforme en cymène (VI) ; d'autre part, l'isomérisation de la dihydrocarvone en carvénone est très certainement plus rapide qu'à 200° .

Les résultats observés variant avec les conditions expérimentales, nous avons été amenés à étudier l'évolution de la

réaction en fonction du temps, à la fois par une méthode polarimétrique, et par les méthodes chimiques ordinaires. Après plusieurs essais, nous sommes arrivés aux conclusions suivantes :

1°) On met le carvéol en évidence, le plus facilement après 4 heures de réaction. Il reste alors environ 30 % d'époxyde de limonène non isomérisé, et la distillation permet de séparer des fractions riches en alcool terpénique. Il n'a pas été possible de mettre la dihydrocarvone en évidence dans ces conditions.

2°) Après trois jours de réaction, il est possible de séparer, par combinaison bisulfite, une fraction cétonique, ou la dihydrocarvone s'identifie nettement. D'autre part, la distillation fractionnée du produit brut de la réaction, laisse un résidu résineux, représentant environ 50 % du mélange initial.

Pour confirmer ces résultats fournis par les méthodes chimiques, nous avons, à intervalles de temps réguliers, mesuré l'activité optique du mélange par rapport à la raie jaune du mercure, et tracé une courbe (fig. I). En effet, tous les corps éventuellement formés dans notre réaction sont doués d'activité optique et leurs pouvoirs rotatoires sont très différents :

Epoxyde de limonène :	$\alpha_D = - 63^\circ$
Carvéol :	$\alpha_D = + 22^\circ 7$
Dihydrocarvone :	$\alpha_D = - 15^\circ 6$

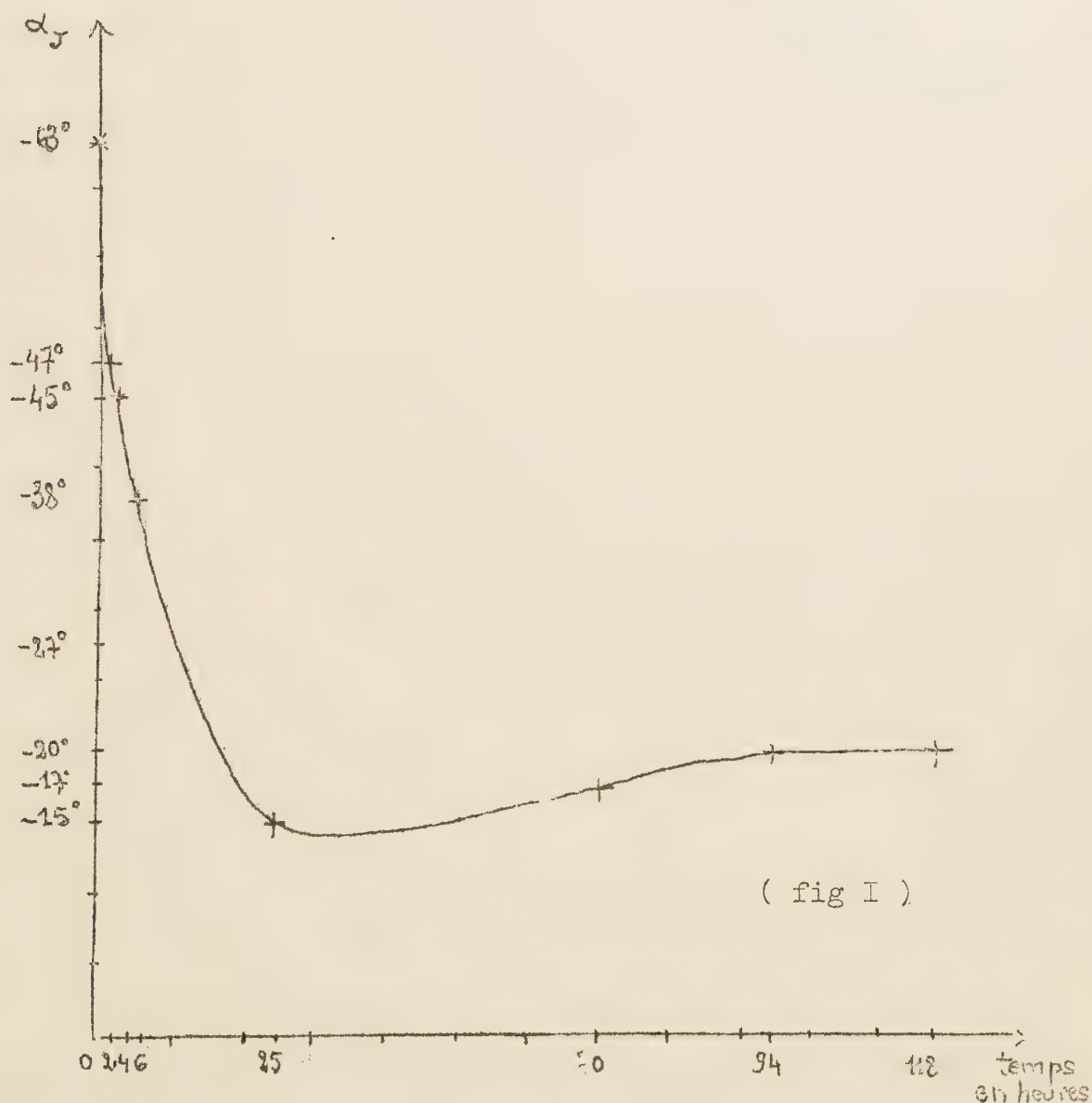
Sur notre courbe, un point remarquable correspondrait à 25 heures de réaction environ. y passe par un minimum :

$$\alpha_D = - 15^\circ$$

A ce moment, l'isomérisation semble terminée, et l'on devrait être en présence d'un mélange de carvéol et de dihydrocarvone seuls. En pratique, ce mélange est très difficile à étudier. La séparation des constituants, alcool et cétone, par combinaison bisulfite permet bien d'isoler la dihydrocarvone, mais le carvéol est détruit par le bisulfite de soude et donne vraisemblablement du cymène.

Après 94 heures, la courbe présente un palier. On peut en

déduire que la réaction n'évolue plus. La résinification du carvéol est complète ; il ne reste qu'un mélange de dihydrocarvone et de carvénone.



La dihydrocarvone pourrait résulter soit de l'isomérisation directe de l'oxyde de limonène, soit de celle du carvéol formé en premier lieu. Des réactions du même type sont connues : ainsi, sous l'influence de l'isopropylate d'aluminium, le pinocarvéol s'isomérisse en pinocamphone (2).

Pour nous assurer, d'une part de l'inexistence d'une telle isomérisation ; pour vérifier d'autre part l'aptitude à la résinification du carvéol, nous avons traité un échantillon de carvéol pur par l'alumine. Sa résinification a été complète après 3 jours de réaction vers 200° ; aucune trace de cétone n'était perceptible après ce laps de temps.

En fait, la partie descendante de la courbe (fig I) correspond à peu près sûrement à une isomérisation rapide de l'époxyde de limonène en carvéol et dihydrocarvone, sa partie horizontale correspondant à la disparition du carvéol par résinification progressive.

A - Le Carvéol

Des dérivés cristallisés ont été préparés à partir de celle de nos fractions qui, par ses constantes, correspondait le mieux au carvéol. Deux paranitrobenzoates (actif et inactif) et un dinitrobenzoate ont été identifiés avec les dérivés du trans-carvéol de la littérature.

Trans-Carvéol

Dérivés		F obtenu	F littérature
Paranitrobenzoate	Actif	73°-74°	77° (3)
	Racémique	98°-99°	101° (3)
Dinitrobenzoate	Actif	109°-110°	111°5 (3)

Nos points de fusion sont en accord convenable avec ceux attendus. Cependant celui du paranitrobenzoate actif est un peu bas, ce qui pourrait s'expliquer par le fait que notre échantillon et celui de JOHNSTON (3) n'ont pas rigoureusement même composition. En effet, les produits naturels et leurs dérivés sont toujours plus ou moins racémisés, ce qui entraîne des variations de point de fusion pour les dérivés cristallisés correspondants. De fait, notre dinitrobenzoate actif qui lui-même, présente un point de fusion légèrement inférieur à celui de la littérature offre également un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{25} = + 218^\circ$ un peu moindre que celui indiqué $[\alpha]_D^{25} = + 232^\circ$ pour le trans-carvéol actif (3).

Pour avoir une certitude plus complète, nous avons soumis la fraction supposée riche en carvéol à une oxydation chromique⁽⁴⁾ et préparé des dérivés cristallisés de la cétone obtenue. Celle-ci est indiscutablement la carvone :

Carvone Active

Dérivés	F ^r obtenu	F ^r littérature
Dérivé sulfhydrique	210°	210° (5)
Semi-Carbazone	161° - 163°	162°-163°(6)
Oxime	70° - 71°	72° (7)
2-4- Dinitrophénylhydrazone	189°	189° (8)

Les spectres RAMAN, réalisés d'une part, sur la fraction riche en carvéol, d'autre part sur le produit d'oxydation de cette fraction contenant de la carvone, confirme nos conclusions.

Sur les fractions isolées riches en carvéol, nous avons pris des indices d'acétyle (9). Ceux-ci, renseignent en principe, sur la présence d'alcools secondaires ou primaires. Mais les résultats fournis ne sont qu'approximatifs. D'une part, les alcools tertiaires sont légèrement touchés, d'autre part, les cétones réagissent également, vraisemblablement sous leur forme énolique. Un indice d'acétyle, pris sur une cyclohexanone pure, indique 20 % environ d'hydroxyle. Aussi les chiffres obtenus ne donnent que des indications approximatives⁽⁺⁾. Ces réserves faites, la fraction isolée la plus riche en carvéol, en contiendrait 87 % au plus.

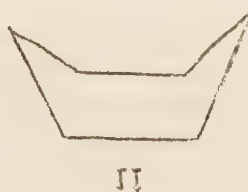
Notre Carvéol correspond au Carvéol trans de la littérature. Mais, de puis les travaux de HASSELL (10) concernant des dérivés disubstitués 1-3 du cyclohexane les dénominations jusque là classiques doivent être inversées.

(+) Dans tout ce qui va suivre, on considérera que les pourcentages en alcools secondaires et primaires déduits des indices d'acétyle sont des valeurs maxima.

En effet, dans la théorie du cyclohexane plan, on considérait comme cis l'isomère le plus encombré et comme trans le moins encombré. AUWERS et SKITS ont d'autre part cru pouvoir poser en règle que les dérivés les plus encombrés sont ceux qui ont les constantes physiques (indice de réfraction, densité, chaleur de combustion etc...) les plus élevées.

Or, dans certains cas, cette loi était en défaut. Pour les dérivés disubstitués en 1-3, l'isomère prétendu trans, le moins encombré théoriquement, avait les constantes physiques les plus fortes.

Les conceptions modernes ont permis de lever cette contradiction. Le cyclohexane peut exister sous deux configurations différentes : la forme chaise (I) et la forme bateau (II), la première étant la plus stable.



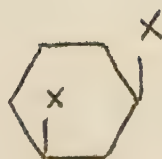
Les liaisons C-H dans la forme chaise du cyclohexane sont de deux types : celles dites axiales (a) sensiblement perpendiculaires au plan, ou pseudo-plan général du cycle; et celles dites équatoriales (e) qui sont approximativement dans ce plan.

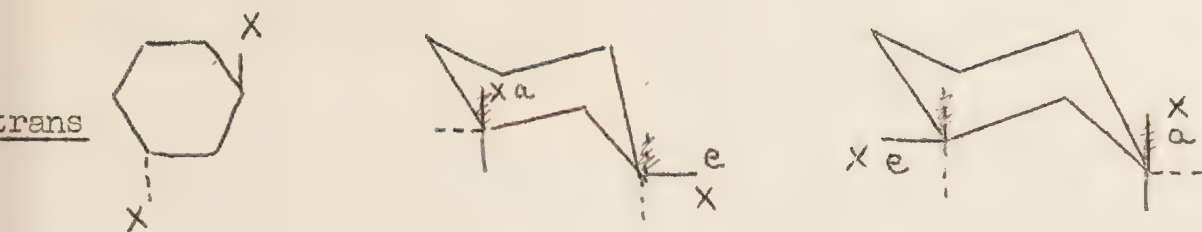
On admet que la position équatoriale est toujours moins encombrée que la position axiale.

Les dérivés substitués du cyclohexane, étant définis par la position de leurs groupements extra-cycliques, il en résulte que, pour un dérivé disubstitué en 1-3, les formes cis et trans sont au nombre de 4 possibles qui seront ainsi représentés :

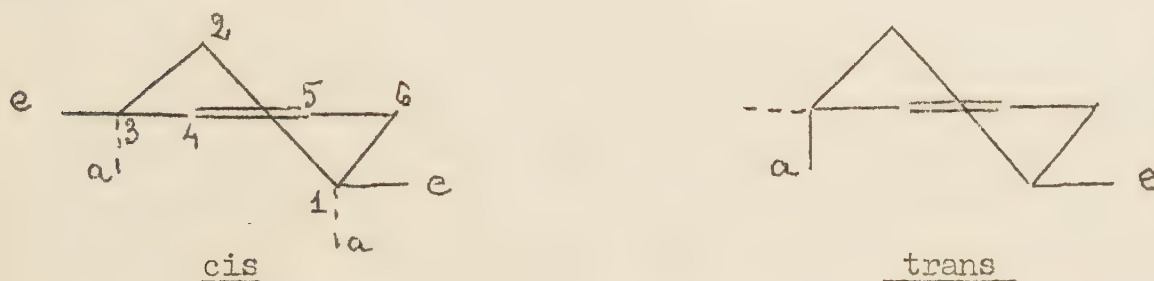
- cis : ee ou aa

- trans : ea ou ae





Le cas des cyclohexènes, auquel se rattache celui du carvéol est légèrement différent. Les deux atomes de carbone de la double liaison, et les deux atomes de carbone qui leur sont liés sont dans le même plan. Les deux derniers atomes de carbone du cycle se disposent alors en une forme de "demi-chaise" ⁽⁺⁾; ce qui permet de représenter les stéréoisomères du carvéol selon les figures suivantes :



Le radical isopropyle restant toujours en position équatoriale à cause de son volume, deux isomères seulement sont possibles ⁽⁺⁾

La forme trans du carvéol correspond ainsi à une substitution équatoriale, et à une substitution axiale, la forme cis a deux substitutions équatoriales.

Par suite, la forme cis est moins encombrée que la forme trans, et les dénominations usuelles doivent être inversées, si l'on continue d'admettre la validité de la règle d'AUWERS. Nous avons obtenu le dérivé qui doit être appelé cis, c'est-à-dire le dérivé biéquatorial. Etant donné les conditions expérimentales, température élevée et temps de réaction de plusieurs heures, il est normal qu'ait pris naissance le dérivé le plus stable.

⁽⁺⁾ BECKETT, FREEMAN et PITZER (II) ont montré par des calculs que la forme demi-chaise était, du point de vue énergétique, plus probable qu'une forme demi-bateau également imaginable

⁽⁺⁾ On a d'ailleurs isolé les dérivés cristallisés de ces 2 isomères

B - Dihydrocarvone

Après trois jours de réaction de l'époxyde de limonène sur alumine, il est possible d'isoler une fraction riche en dihydrocarvone. On purifie celle-ci par sa combinaison bisulfite, et après régénération l'identifie par ses dérivés cristallisés.

Dihydrocarvone

Dérivés		F obtenu	F littérature
Oxime	Active	86°-88°	88°-89° (8)
	Racémique	113°-114°	115° - 116° (8)

Les essais de formation d'une dinitrophénylhydrazone nous ont donné des résultats irréguliers. La couleur des cristaux varie du jaune orangé au rouge suivant les échantillons. Leurs points de fusion et leurs spectres ultra-violetts sont également variables. Il semble que cela soit dû au fait que la dihydrocarvone reste toujours souillée d'un peu de carvénone. Celle-ci semble n'exister qu'en faible proportion dans le mélange, puisque nous n'avons pas pu l'identifier par des dérivés cristallisés. Sa présence aux côtés de la dihydrocarvone n'en est pas moins nettement mise en évidence par le spectre U.V. de nos dinitrophénylhydrazones.

D'après des travaux déjà effectués (12-28) on peut s'attendre à ce que la dinitrophénylhydrazone de la dihydrocarvone soit jaune et présente un maximum d'absorption dans l'ultra-violet pour une longueur d'onde λ comprise entre 362 et 365 m μ (groupe NHX-N-CR_IR₂).

Dans le cas de la carvénone (type NHX-N=CR_I-CH=CR₂R₃) on peut assurer que sa dinitrophénylhydrazone sera rouge, et présentera un maximum d'absorption pour λ compris entre 377 et 379 m μ .

On a tout d'abord tenté de préparer pures les dinitrophénylhydrazones de la carvénone et de la dihydrocarvone.

1°) L'hydrogénation au sodium et alcool de la carvone (13) nous a donné le dihydrocarvéol lequel, par oxydation chromique, donne la dihydrocarvone.

L'isomérisation en carvénone a été faite ensuite par action de l'acide formique anhydre (I4). On a obtenu ainsi une carvénone ayant pour activité optique : (+)

$$\alpha_D = + 3^\circ$$

et donnant une dinitrophénylhydrazone :

$$F = 164^\circ - 165^\circ$$

$$[\alpha]_D = + 10^\circ \text{ (I \% benzène)}$$

Le spectre U.V. de cette dinitrophénylhydrazone en solution dans l'alcool, donne deux maxima :

λ	255 m μ	378 m μ
ϵ	21.900	29.800

Le maximum à 378 m μ correspond bien à la valeur citée plus haut. La dinitrophénylhydrazone est effectivement rouge vif.

2°) Pour la dihydrocarvone, plusieurs échantillons de dinitrophénylhydrazones ont été préparés à partir de produits d'origines différentes.

Echantillon I : A partir de la dihydrocarvone obtenue à côté du carvéol par action de l'anhydride acétique sur l'époxyde de limonène racémique (voir 2eme partie).

$$F = 147^\circ - 148^\circ$$

Spectre U.V.

λ	230 m μ	365 m μ
ϵ	17.660	24.050

Ce dérivé est jaune, et semble être celui qui correspond le mieux à la dihydrocarvone d'après la valeur du maximum d'absorption à 365 m μ

Echantillon 2 : Dérivé de la dihydrocarvone obtenue par isomérisation sur alumine de l'époxyde de limonène racémique.

$$F = 156^\circ 5' - 157^\circ$$

Spectre U.V.

λ	229 m μ	253 m μ	372 m μ
ϵ	17.900	14.100	24.300

Couleur : rouge orangé

Le maximum à 253 m μ correspond à la carvénone

(+) Il apparaît donc contrairement aux opinions généralement admises, que la carvénone peut avoir une activité optique.

Celui placé à 372 m μ semble également indiquer que le dihydrocarvone est impure et contient de la carvénone : c'est vraisemblablement la composante des deux maxima 365 m μ (dihydrocarvone) et 378 m μ (carvénone).

Echantillon 3 : Il est obtenu dans les mêmes conditions que le précédent, mais à partir d'époxyde de limonène actif, sa couleur est jaune.

$$\begin{aligned} F &= 145^{\circ}-146^{\circ} \\ [\alpha]_D &= -55^{\circ} \quad (1\% \text{ benzène}) \end{aligned}$$

Spectre U.V.

λ	230 m μ	254 m μ	360 < λ < 370 m μ
ϵ	19.300	14.500	24.100

Ce spectre est assez semblable au précédent. Il concerne encore un mélange de dihydrocarvone et de carvénone.

Echantillon 4 : Dérivé de la dihydrocarvone préparée à partir de carvone active, par hydrogénation, puis oxydation chromique du dihydrocarvéol obtenu.

$$\begin{aligned} F &= 154^{\circ}-155^{\circ} \\ [\alpha]_D &= -5^{\circ} \end{aligned}$$

Le pouvoir rotatoire a encore le signe inverse de celui du dérivé de la carvénone.

Spectre U.V.

λ	365 m μ
ϵ	26.300

L'absence de maximum à 230 m μ semble indiquer qu'il ne s'agit pas d'un dérivé de dihydrocarvone pure. L'oxydation chromique du dihydrocarvéol en dihydrocarvone, faite en milieu sulfurique, a pu provoquer une isomérisation partielle. La couleur de cet échantillon est rouge orangé.

Signalons d'autre part, qu'un spectre RAMAN réalisé sur l'échantillon de dihydrocarvone obtenue par l'isomérisation de l'époxyde de limonène, nous donne la plupart des raies de la dihydrocarvone et quelques raies de carvénone.

Nous avons tenté de purifier les dinitrophénylhydrazones précédentes par chromatographie sur alumine, mais sans succès.

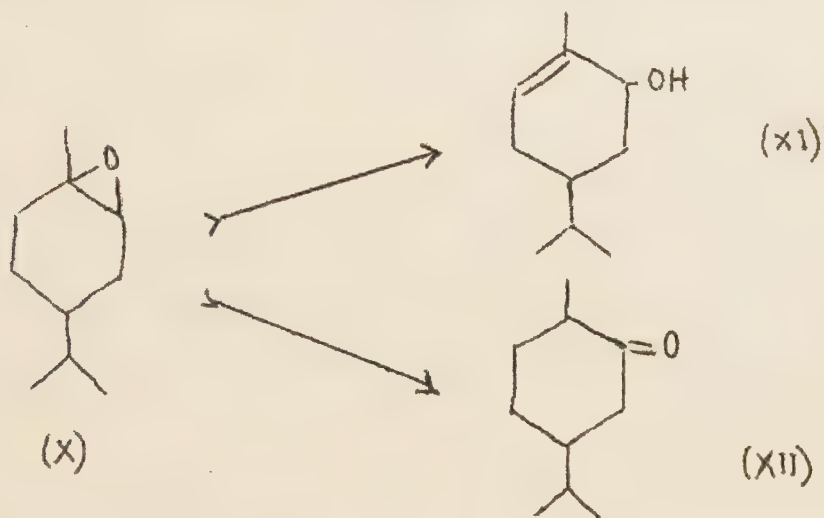
En résumé, l'isomérisation de l'époxyde de limonène sur alumine vers 200° donne un mélange de carvéol, dihydrocarvone et carvénone. La carvénone semble se former en petite quantité. Le carvéol se résinifie après 2 jours de réaction.

2°) - Isonérisation de l'époxyde de Carvomenthène

L'isonérisation de l'époxyde de carvomenthène (X) sur alumine vers 200°, donne des résultats comparables à ceux obtenus à partir d'époxyde de limonène.

A - Formation de carvotanacétol (XI) qui se résinifie avec le temps.

B - Formation simultanée de carvomenthone (XII).



La carvomenthone ne donnant pas de combinaison bisulfite, le mélange ne peut être séparé que par distillation.

La réaction est terminée après vingt heures environ. Après quatre heures, nous avons isolé deux fractions riches l'une en carvotanacétol, l'autre en carvomenthone.

Nous n'avons pas réussi à identifier le carvotanacétol par ses dérivés cristallisés. D'ailleurs, l'étude des isomères du carvotanacétol n'a jamais été approfondie et n'aurait pas pu, par conséquent, nous permettre une identification précise. Mais notre fraction supposée riche en carvotanacétol a été soumise à une oxydation chronique, et dans le produit d'oxydation, la carvotanacétone a été identifiée par sa semi-carbazone et sa dinitrophénylhydrazone.

Sur les fractions de distillation riches en carvomenthone, on a préparé une dinitrophénylhydrazone active et une semi-carbazone racémique.

Carvotanacetone Active

Dérivés	^F obtenu	^F littérature
2-4 Dinitrophénylhydrazone	191°-192°	191°-192° (15)
Semi-Carbazone	173°-174°	173°-174° (16)

Carvomenthone

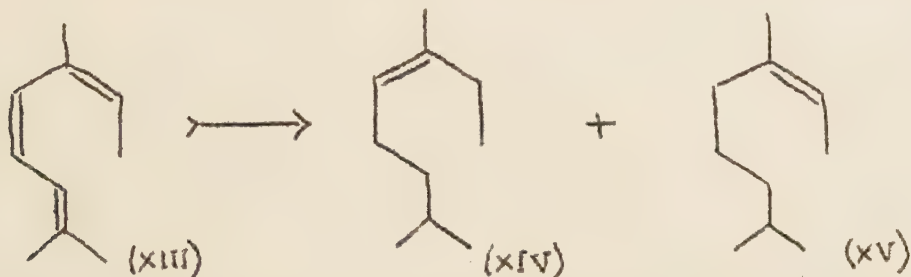
Dérivés	^F obtenu	^F littérature
--		
2-4 Dinitrophénylhydrazone Active	139°-140°	143°5-144°5 (17)
Semi-carbazone Racémique	171°-173°	171°-172° (8)

3°) - Isomérisation de l'époxyde de Tétrahydromyrcène

Après l'étude faite sur les époxydes de limonène et de carvomenthène, on pouvait penser que l'isomérisation de l'époxyde de tétrahydromyrcène sur alumine donnerait des résultats analogues.

Le tétrahydromyrcène (XIV) provient de l'hydrogénation de l'allo-ocimène (XIII) en présence de nickel de RANEY

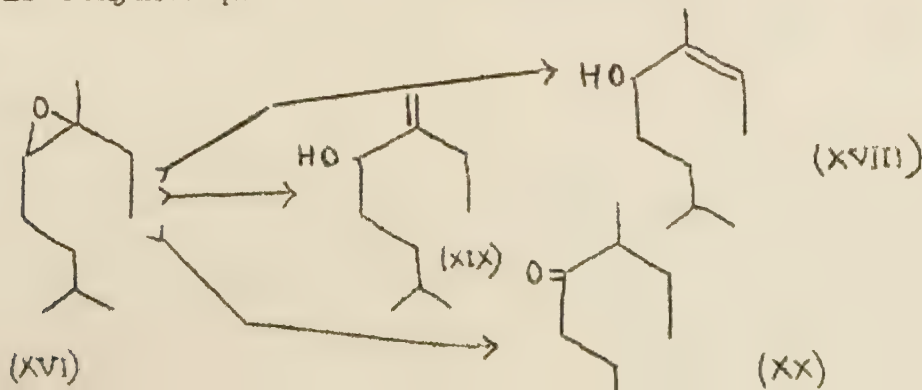
D'après les travaux de DUPONT, DULOU, DESREUX et PICOUX (18) on l'obtient souillé d'un peu de dinéthyl 3-7 octène 2 (XV)

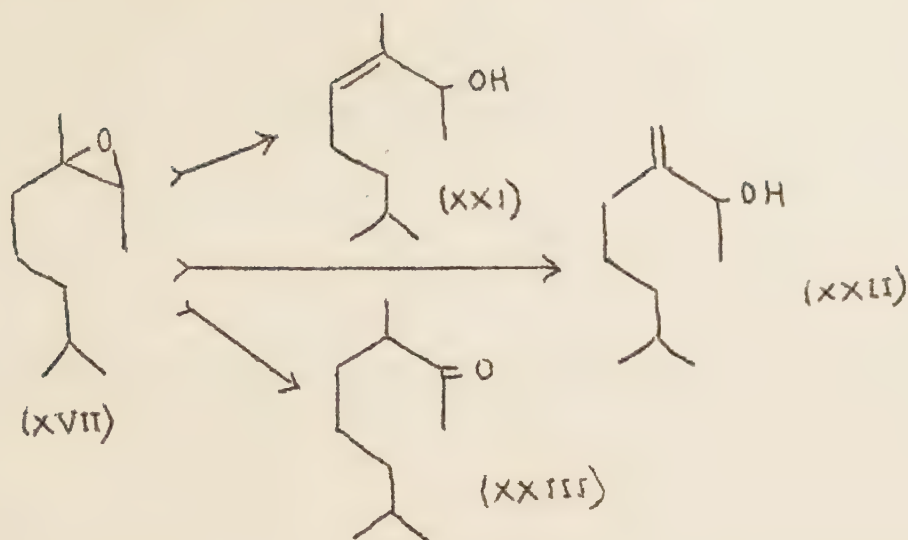


Soumis à l'action de l'acide perphthalique il donne l'époxyde (XVI) mélangé très vraisemblablement, d'un peu de l'époxyde isomère (XVII)



Par conséquent, toujours par analogie avec les résultats signalés plus haut, on pouvait s'attendre à obtenir par chauffe sur alumine d'époxyde de tétrahydromyrcène, le mélange suivant d'alcools éthyléniques et de cétones saturées :





Cependant, l'époxyde du diméthyl 3-7 octène 2 (XVII) existant probablement en petite quantité au départ, ses produits d'isomérisation devraient se former eux-mêmes en faible proportion. Notre mélange d'époxydes ayant été soumis à l'action de l'alumine vers 200°, pendant 4 heures, on en isole par distillation, une fraction riche en alcools, à côté d'époxyde intact. Il semble qu'il ne se forme ni diméthyl 3-7 octanone 4 (XX) ni diméthyl 3-7 octanone 2 (XXIII). Un temps de réaction plus long (20 heures) ne modifie pas la quantité d'alcools obtenue, ni ne fait apparaître davantage de fractions cétoniques : un indice d'acétyle pris sur la fraction des alcools, n'indique aucune présence de cétone, du moins en proportion appréciable.

La fraction des alcools peut contenir les 4 alcools possibles.

Un même mélange d'alcools avait déjà été préparé (I9) par action d'acétate mercurique sur le tétrahydromyrcène. Un spectre RAIAN et une ozonisation y avait permis de mettre en évidence les 2 types de double-liaisons, tertiaire-secondaire et tertiaire-primaire.

Le mélange d'alcools obtenu par isomérisation sur alumine, présente les mêmes constantes physiques que le mélange cité. Nous n'avons pu en obtenir aucun dérivé cristallisé mais, aucun de ceux-ci n'avait pu être préparé, pour les produits de la réaction à l'acétate mercurique.

Cette étude est, nous le reconnaissons, très incomplète. Elle a été faite dans le simple but d'obtenir avantageusement un mélange d'alcools, dont l'odeur semble intéressante. La préparation qui utilise l'acétate mercurique donne de faibles rendements. La méthode utilisée ici donne de meilleurs résultats. Le rendement en alcools à partir d'époxyde de tétrahydromyrcène est de 56 %.

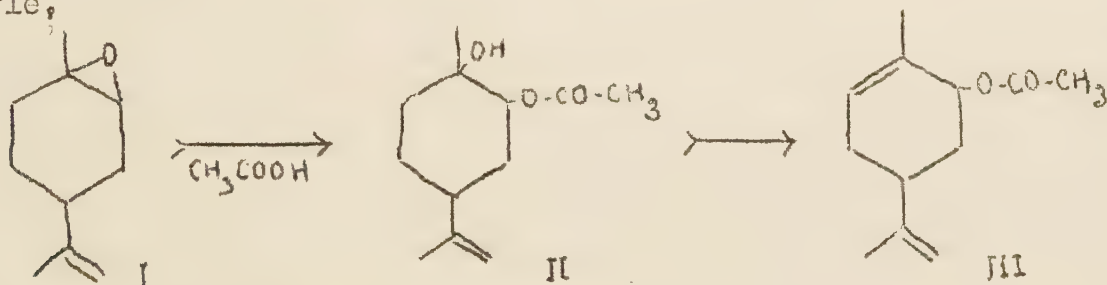
DEUXIEME PARTIE

ACTION DE L'ANHYDRIDE ACETIQUE SUR L'EPOXYDE DE LIMONENE

L'action de l'anhydride acétique sur l'époxyde de limonène (I) nous a permis de préparer l'acétate de carvyle (III) de façon simple et avec un rendement intéressant.

Des travaux analogues ont déjà été publiés :

1°) ROYALS et HARRELL (1) ont fait réagir l'acide acétique sur l'époxyde de limonène. Ils ont obtenu un hydroxyacétate (II) qui, déshydraté par l'acide toluène sulfonique, leur a donné un mélange de cymène, dihydrocarvone, carvénone et acétate de carvyle,



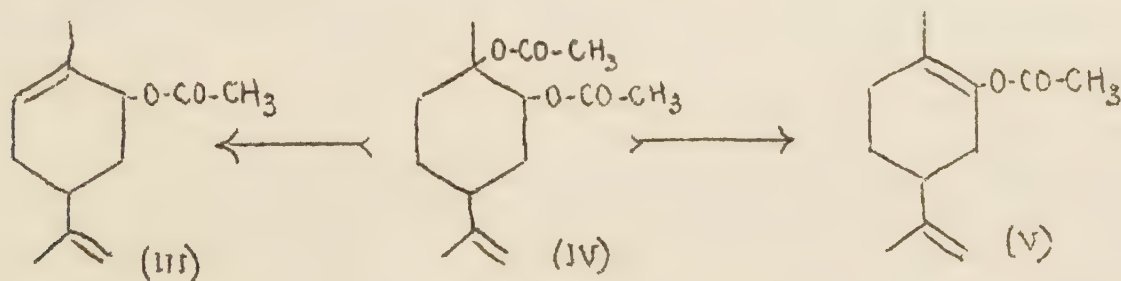
Mais l'acétate de carvyle, caractérisé uniquement par ses constantes physiques, sans préparation des dérivés cristallisés du carvéol, a été ainsi obtenu avec un très faible rendement. D'autre part, la déshydratation en milieu très acide, employé par ROYALS et HARRELL présente des inconvénients : c'est un traitement trop énergique, qui provoque des réactions secondaires, comme le prouve la présence de cymène.

2°) Tout récemment, S.M. LINDER et F.P. GREENSPAN (20) ont également préparé l'acétate de carvyle à partir d'époxyde de limonène.

Ils passent encore par l'intermédiaire de l'hydroxyacétate (II) qu'ils transforment en diester (IV) par action de l'anhydride acétique. Leur diacétate, qui contient 15 % de dihydrocarvone fournit, par pyrolyse à température très élevée (350°), l'acétate de carvyle, avec un rendement de 25 %, ce dernier étant calculé par rapport à l'époxyde de limonène utilisé.

Notre méthode a l'avantage de donner un rendement supérieur (40 % par rapport à l'époxyde de limonène utilisé). Elle comporte un stade de moins que celle de LINDER et GREENSPAN : l'anhydride acétique réagissant sur l'époxyde de limonène donne, en effet directement le diester acétique (IV). Enfin, elle procède par pyrolyse du diester dans des conditions moins sévères que celles employées par LINDER et GREENSPAN. Une simple distillation à la colonne VICREUX, sous pression atmosphérique, à température voisine de 220°, procédé employé avec succès pour le diester acétique du sobrerol (I9), suffit à éliminer facilement le groupement acétoxyde tertiaire. La pyrolyse est peut-être moins complète à 220° qu'à 350°, mais elle ne s'accompagne d'aucune réaction secondaire, d'où un meilleur rendement.

Elle donne un mélange de deux monoacétates : celui (80 %) de carvyle (III) et celui (20 %) correspondant à la forme énolique de la dihydrocarvone (V)



Par saponification de ce mélange, nous avons obtenu, en effet :
1°) du carvéol, dans la proportion maximum de 80 %

2°) de la dihydrocarvone, dans une proportion minimum de 20 %

La dihydrocarvone peut être isolée par sa combinaison bisulfite, et le carvéol purifié par distillation. L'un et l'autre ont été identifiés par leurs dérivés cristallisés racémiques.

Le carvéol obtenu est encore le carvéol bi-équatorial. C'est le dérivé le plus stable, ce qui est normal, étant données les conditions expérimentales de sa formation.

TROISIEME PARTIE

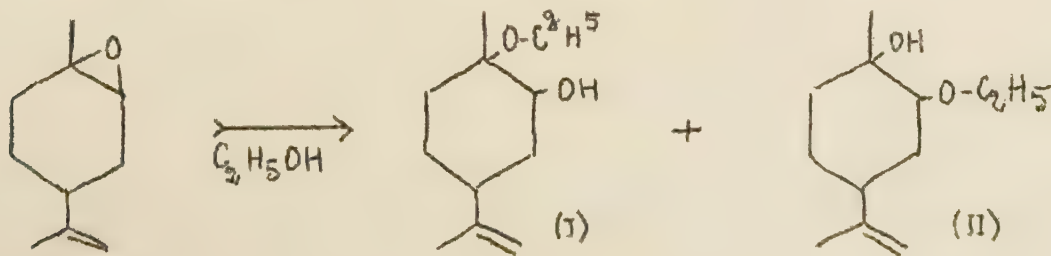
ADDITION DES ALCOOLS AUX EPOXYDES EN PRESENCE D'ALCOOLATES DE SODIUM

Les époxydes s'additionnent aux alcools pour donner des hydroxy-éther-oxydes. Dans le cas des époxydes étudiés, la fonction alcool peut être secondaire ou tertiaire. Avec un alcoolate de sodium comme catalyseur, on obtient surtout le produit ayant un hydroxyle tertiaire (2I).

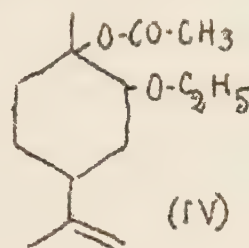
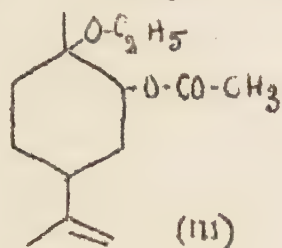
Par action de l'anhydride acétique sur les hydroxy-éther-oxydes, on peut préparer des ester-éther-oxydes. La fonction acétate y étant une fonction tertiaire, nous proposons de pyrolyser ces produits : la pyrolyse d'un diester conduisant au monoester éthylénique, celle d'un ester-éther-oxyde devait donner un éther-oxyde éthylénique. C'est ce que nous avons effectivement observé.

I°) - Action de l'alcool éthylique sur l'époxyde de limonène - Ethoxy-dérivés correspondants

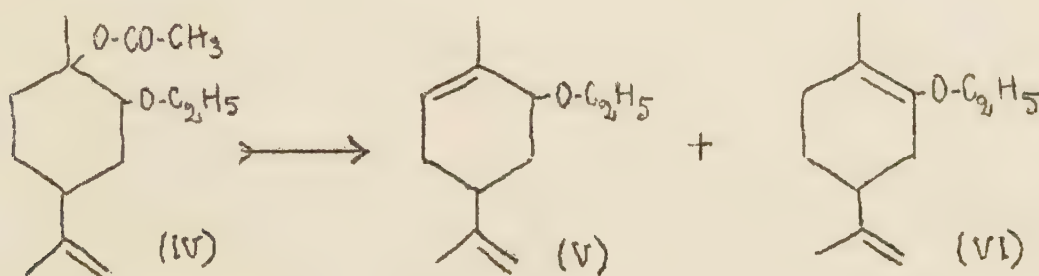
Après réaction de l'alcool éthylique sur l'époxyde de limonène, il est possible, par distillation, de séparer facilement l'époxyde intact de la fraction d'hydroxy-éther-oxydes formés. Cette fraction contient au plus 33 % de l'alcool secondaire (I) donc, 67 % au moins de l'alcool tertiaire (II)



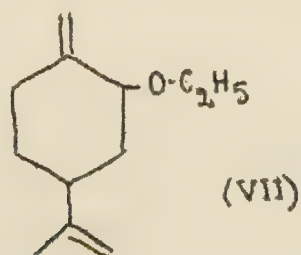
Par action d'anhydride acétique sur le mélange précédent, on obtient un produit dont l'indice de saponification correspond exactement à un mélange d'éthoxy I- acétoxy2- paramenthène 8 (III) et d'acétoxy I - éthoxy 2 - paramenthène 8 (IV).



Ce mélange a une odeur rappelant celle de l'acétate de carvyle. On peut prévoir que, par simple distillation à la pression atmosphérique, la température à laquelle s'effectue cette opération étant relativement basse, en raison de la volatilité relative des produits (200° environ), l'acétate tertiaire (IV) perdra une molécule d'acide acétique, l'acétate secondaire (III) étant respecté. L'acétate tertiaire est effectivement pyrolysé. Il se forme un éther-oxyde éthylénique, pour lequel deux formules (V) et (VI) sont possibles. On obtient vraisemblablement le mélange des deux produits.



La formation d'un isomère du type (VII)

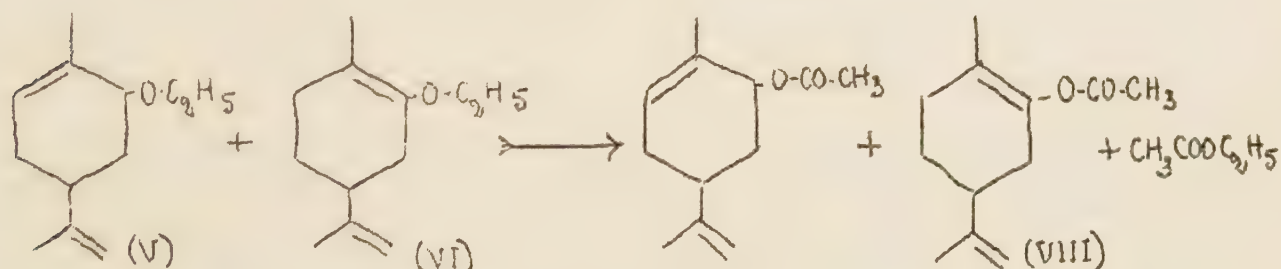


est exclue, car en milieu acide, un produit cyclohexanique, ayant une liaison cyclique, s'isomérisé pour donner un produit ayant une liaison intracyclique. Une telle affirmation résulte de nombreuses

observations et en particulier, des travaux de DROWN, BREWSTER et Flechter (22).

La pyrolyse de l'acétate tertiaire se fait assez mal, à cause de son point d'ébullition assez bas. Si elle était complète, 67 % au moins du mélange devrait être pyrolysé. En réalité, à peine 50 % du mélange initial conduit à la formation d'éther-oxydes éthyléniques, dans le mélange desquels, même après plusieurs tours de distillation, un indice de saponification révèle encore la présence de 11 % d'acétate initial.

Coupage de la fonction éther-oxyde : le mélange d'éther-oxydes éthyléniques, précédemment obtenu, soumis à froid à l'action d'une solution à 10 % d'acide phosphorique dans l'anhydride acétique, est le siège d'une double réaction de coupure.

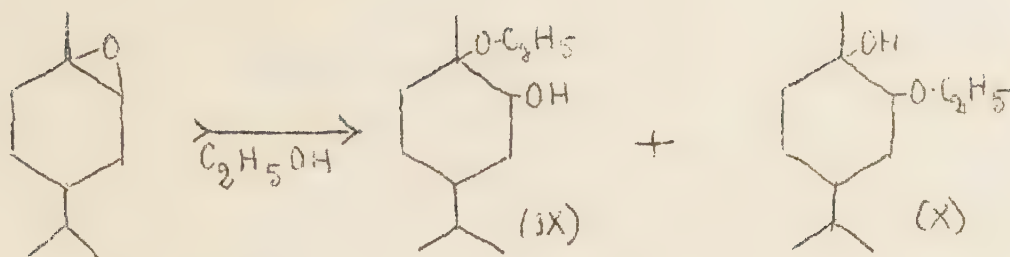


L'acétate d'éthyle formé est mis en évidence par simple distillation. D'autre part, un mélange d'acétates identiques à ceux déjà obtenus dans les préparations d'acétate de carvylyle, prend naissance.

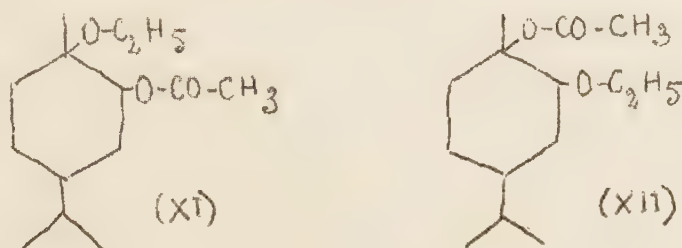
Ces réactions de coupure ne sont pas quantitatives, car l'acide phosphorique provoque une résinification importante des produits; mais elles permettent de justifier l'existence de la fonction éther-oxyde. Elles sont favorisées par la présence d'une double liaison intracyclique car on n'en observe pas d'analogues avec les hydroxy-éther-oxydes initiaux, dont le cycle est saturé.

2°) - Action de l'alcool éthylique sur l'époxyde de carvomenthène

La saturation est absolument analogue à celle observée sur l'époxyde de limonène. L'époxyde de carvomenthène réagit sur l'alcool éthylique, en présence d'éthylate de sodium, pour donner le mélange des deux hydroxy-éther-oxydes probables (IX) et (X)



Ce mélange, traité par l'anhydride acétique, donne un mélange des ester-éther-oxydes (XI) et (XII).

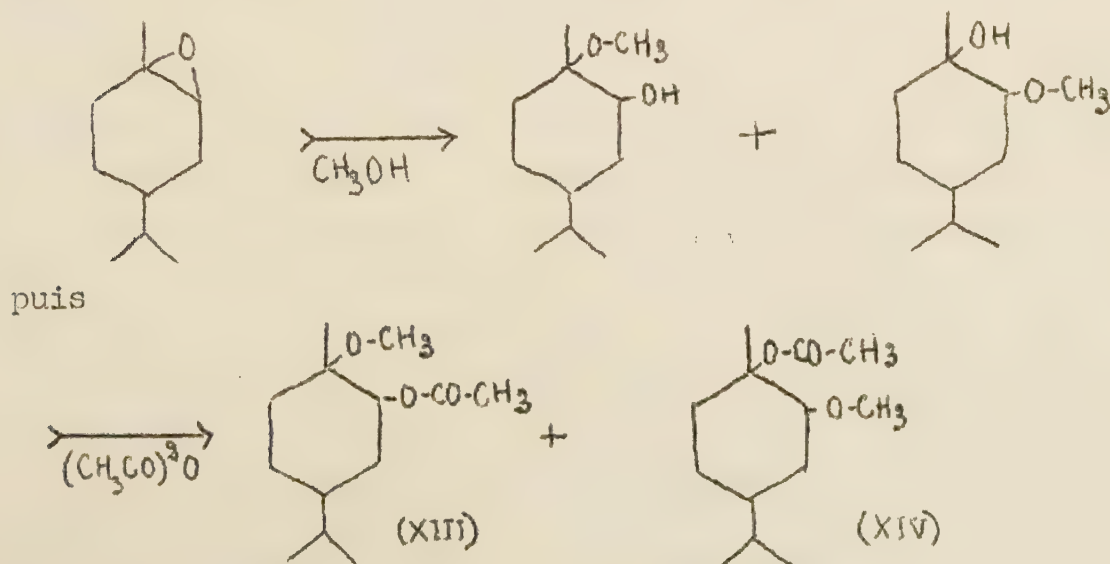


Dans le présent cas, l'étude n'a pas été poussée plus loin, notre but se bornant à la préparation de ces acétates éthers.

3°) -- Action de l'alcool méthylique sur l'époxyde de carvomenthène

L'alcool méthylique, en présence de méthylate de sodium, réagit de la même façon que l'alcool éthylique en présence d'éthylate de sodium.

Là encore, nous nous sommes limités à préparer le mélange des ester-éther-oxydes probables (XIII) et (XIV) :



Tous ces acétates ont une odeur agréable .

QUATRIEME PARTIE

HYDROGENATION D'UNE SERIE D'EPOXYDES

En entreprenant cette partie de notre travail, nous avons pour dessein de préparer, à partir d'époxydes, par hydrogénolyse du cycle hétérogène, divers alcools de la série terpénique. Plusieurs essais ont été effectués, tout d'abord sur l'époxyde de limonène. Les résultats obtenus sont les suivants :

1°) L'hydrogénation de l'époxyde de limonène, au nickel de SABATIER vers 200° permet de séparer, à la distillation, une fraction dont le point d'ébullition semble correspondre à des carbures. A une température inférieure, la majeure partie de l'époxyde de limonène n'est pas touchée.

2°) L'hydrogénation de l'époxyde de limonène en présence de nickel de RANEY, en milieu alcoolique, à pression atmosphérique et à froid, entraîne une simple saturation de sa double liaison avec formation d'époxyde de carvomenthène. Une élévation de température seule ne modifie pas les résultats. Une augmentation de pression seule, accroît la vitesse d'hydrogénation, sans davantage provoquer l'ouverture du cycle époxydique.

3°) L'hydrogénation de l'époxyde de limonène, au platine d'ADAMS, en présence d'acétate d'éthyle, à pression ordinaire et à froid, donne également l'époxyde de carvomenthène.

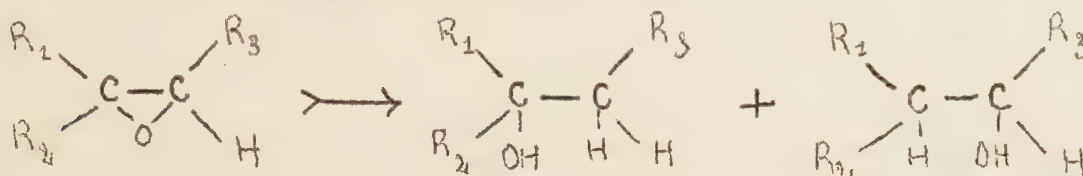
Aucun des traitements précités ne paraît donc, lorsqu'on utilise l'époxyde de limonène, apte à fournir des alcools terpéniques, comme nous l'aurions désiré. Nous en avons conclu qu'ils ne seraient pas davantage capables de transformer en alcools d'autres époxydes terpéniques, et n'avons pas cherché à en étendre l'application.

4°) L'hydrogénation au nickel de RANEY, sous pression et à chaud, en milieu alcoolique, transforme l'époxyde de limonène en alcools. Ce mode opératoire, nous paraissant approprié au but que nous nous proposons nous l'avons adopté et y avons soumis avec succès,

Les époxydes de carvomenthène, pinène, nopinène, et tétrahydro-
myrcène.

Préparation d'alcools par hydrogénation d'époxydes

Les époxydes étudiés sont dérivés de carbures étyléniques où la double liaison est, soit tertiaire-primaire, soit tertiaire-secondaire. Dans ces conditions, l'hydrogénation en alcools peut conduire à un mélange de deux alcools :



Les résultats obtenus dépendent du catalyseur employé.

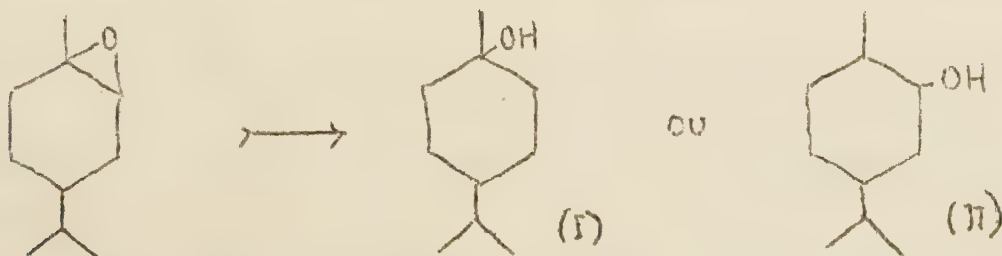
a) - En présence d'hydrure de lithium-aluminium, l'hydrogénation conduit surtout aux alcools tertiaires (30)

b) - En présence d'hydroxyde de palladium, à la pression normale, l'époxyde de carvomenthène donne (I7) du menthanol I, deux des isomères du carvomenthol, des carvomenthones, et du trans-paramenthane. Le rendement en alcools, à partir de l'époxyde initial est de 33 %.

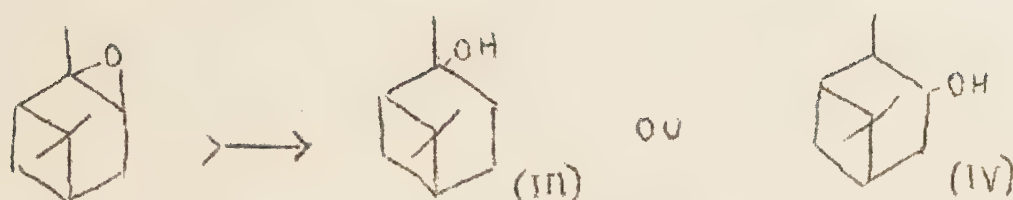
c) - En présence de nickel de RANEY, DESALBRES (24) a hydrogéné le diépoxyde d'allo-ocimène, sous une pression de 50 kg et à froid. Une des fonctions époxydes a donné un alcool secondaire, l'autre un alcool tertiaire.

Dans le cas des époxydes que nous nous proposons de transformer on pouvait s'attendre à priori à la naissance de mélanges d'isomères :

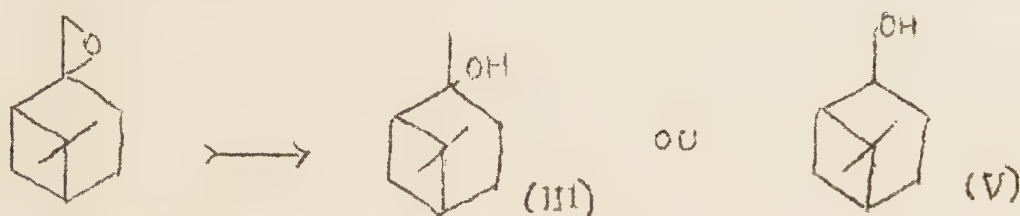
I) L'époxyde de carvomenthène, peut donner, soit du menthanol I (I), soit un ou plusieurs stéréoisomères du carvomenthol (II)



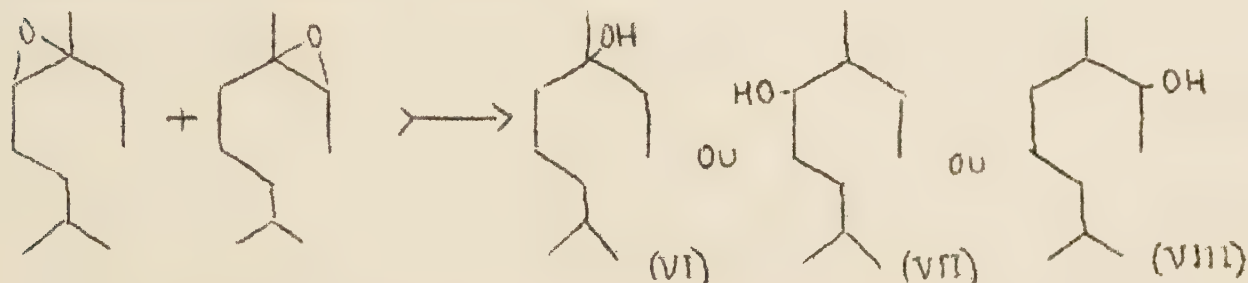
2) L'époxyde de pinène peut donner, soit du méthylnopinol (III) soit un ou plusieurs stéréoisomères du pinocamphéol (IV).



3) L'époxyde de nopinène peut donner, soit du méthylnopinol (III) soit myrtenol ou isomyrtenol (V)



4) Les époxydes de tétrahydromyrcène peuvent donner, soit du diméthyl 3-7 octanol 3 (VI) soit diméthyl 3-7 octanol 4 (VII) et diméthyl 3-7 octanol 2 (VIII).



En fait :

L'hydrogénation des époxydes de carvomenthène et de pinène, que nous avons réalisée, sur nickel de RANEY, sous pression et à chaud nous a donné respectivement les mélanges des seuls isomères du carvomenthol et du pinocamphéol. Dans chacun d'eux, la forme iso paraît exister en forte proportion.

Celle de l'époxyde de nopinène, dans les mêmes conditions nous a donné l'isomyrtenol seul.

Celle de l'époxyde de tétrahydromyrcène nous a conduit à un mélange de diméthyl 3-7 octanols secondaires exclusivement.

Dans aucun cas nous n'avons observé la production d'alcools tertiaires.

De tous les essais réalisés, il nous a semblé pouvoir conclure que la valeur de la pression, sous laquelle l'hydrogénation est conduite pouvait, sans inconvénient, varier dans des proportions

assez importantes. Par contre, l'hydrogénolyse du cycle époxydique ne s'observe qu'à partir d'une température assez bien déterminée : 120° à 130° pour les époxydes de carvonenthène et de tétrahydrolyrcène 80° à 85° pour les époxydes de pinène et de nopinène.

I°) Hydrogénation de l'époxyde de Carvonenthène

Par distillation des produits de l'hydrogénation, on isole une fraction importante passant sur deux degrés. En admettant, à priori, que le mélange contient des isomères du carvomenthol et du menthanol. L'indice d'acétyle indique une proportion de 96 % d'alcools secondaires. On en déduit que la proportion d'alcool tertiaire est très faible.

Nous avons vainement tenté de caractériser les alcools isomères par des dérivés cristallisés. Nous avons alors soumis notre produit à une oxydation chromique, en vue de caractériser les cétones formées correspondantes. Cette méthode réduisant à 2, carvomenthone et isocarvomenthone, le nombre de substances présentes, facilite l'obtention de dérivés cristallisés. Mais elle enlève la possibilité de caractériser chaque alcool présent : en effet, carvomenthol et néocarvomenthol conduisent tous deux, par oxydation, à la carvomenthone, tandis qu'isocarvomenthol et néoisocarvomenthol donnent l'isocarvomenthone.

Nous avons étudié d'autre part, l'activité optique de chaque produit, et effectué des isomérisations sur sodium des alcools et cétones, ce qui nous a permis de tirer des conclusions concordantes.

Le tableau suivant donne, pour les divers composés qui nous intéressent, le pouvoir rotatoire ($[\alpha]$) et les positions (axiale a et équatoriale e) des radicaux CH_3 et OH , le groupe C_3H_7 restant toujours en position équatoriale.

	CH ₃	OH	$[\alpha]_D$
Carvomenthol	c	c	+27°
Néocarvomenthol	c	a	-41°
Isocarvomenthol	a	c	-17°
Néoisocarvomenthol	a	a	-34°
Carvomenthone	c		-6°
Isocarvomenthone	a		-56°

Notre propre mélange d'alcools a pour activité optique :

$$\alpha_j = - 18^\circ$$

valeur proche de celle de l'isocarvomenthol. Cette proximité ne permet cependant pas à elle seule, d'exclure la possibilité d'un mélange.

Le mélange des cétones, obtenu par oxydation de la fraction précédente, a pour activité optique :

$$\alpha_j = - 40^\circ 3$$

ce qui correspond à une forte proportion d'isocarvomenthone.

L'isocarvomenthone pouvant être obtenue par oxydation de l'isocarvomenthol aussi bien que du néoisocarvomenthol, ces deux alcools pourraient coexister dans le mélange initial. Mais étant donnée l'activité optique de ce dernier on peut assurer, que l'isocarvomenthol s'y trouve certainement en proportion prépondérante.

L'isomérisation sur sodium de notre fraction alcoolique ($\alpha_j = - 18^\circ$) donne un mélange également alcoolique, d'activité optique :

$$\alpha_j = + 8^\circ 2$$

ce qui semble correspondre à une notable richesse en carvomenthol. L'isomérisation sur sodium de la fraction cétonique ($\alpha_j = - 40^\circ 3$) précédemment obtenue, donne un mélange également cétonique, d'activité optique

$$\alpha_j = - 11^\circ 6$$

assez proche de celle attribuable à la carvomenthone. La présence de carvomenthone est d'ailleurs certifiée par l'obtention d'une oxime caractéristique.

On pourrait songer à évaluer par calcul, compte tenu des pouvoirs rotatoires de nos fractions et de ceux de leurs constituants,

la composition précise de nos mélanges d'alcools ou de cétones. Mais d'après les travaux de A. K. BOSE (25) l'isomérisation sur sodium de l'isocarvomenthone ne conduirait pas mieux qu'à un mélange en équilibre, titrant 79 % de carvomenthone. Dans ces conditions, tout calcul de proportions deviendrait difficile et nous n'avons pas jugé utile de nous y attarder.

Il nous paraît bon de signaler que l'isocarvomenthone et la carvomenthone nous ont donné la même dinitrophénylhydrazone.

Il est possible d'expliquer ce fait inattendu par l'acidité du réactif utilisé (dinitro2-4 phénylhydrazine I g. SO_4H_2 concentré : 2 cm^3) susceptible de provoquer l'isomérisation d'isocarvomenthone en carvomenthone en cours d'opération.

En résumé, l'hydrogénation de l'époxyde de carvomenthène nous a conduit à un produit alcoolique dont l'activité optique est voisine de celle de l'isocarvomenthol. L'oxydation de ce produit fournit un liquide cétonique dont l'activité optique indique qu'il contient une forte proportion d'isocarvomenthone.

De plus, l'isomérisation, sur sodium, du mélange des alcools et du mélange des cétones, rend l'activité optique de ces produits respectivement voisine de celles du carvomenthol et de la carvomenthone.

On peut donc conclure à une forte proportion d'isocarvomenthol dans le mélange résultant de l'hydrogénation de l'époxyde de carvomenthène.

2°) Hydrogénation de l'époxyde d' α Pinène

Nous avons utilisé comme matière première, du pinène lévogyre. Par distillation des produits de l'hydrogénation de son époxyde, on isole une importante fraction, passant sur deux degrés, et cristallisant dans le réfrigérant. En admettant à priori, que le mélange contienne des isomères du pinocamphéol et du méthylpinol, l'indice d'acétyle y indique une proportion de 99 % d'alcools secondaires. La proportion d'alcool tertiaire est donc très faible.

Notre étude systématique a été conduite de la même façon que pour les carvomenthols. Le tableau ci-dessous donne les pouvoirs rotatoires des dérivés qui nous intéressent, du pinène lévogyre.

	CH ₃	OH	$[\alpha]_D$	F
Pinocamphéol	e	e	- 72°	67°
Néopinocamphéol	e	a	+ 17°	27°
Isopinocamphéol	a	e	+ 32°	57°
Néoisopinocamphéol	a	a	+ 36°	48°
Pinocamphone	e		- 23°	
Isopinocamphone	a		- 105°	

La purification de la fraction cristallisée, de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = + 25^\circ$, obtenue par distillation, fournit des cristaux :

$$F = 55^\circ - 56^\circ$$

$$[\alpha]_D = + 33^\circ$$

Ces valeurs correspondent bien à celles de l'isopinocamphéol, lequel existerait donc en forte proportion dans le mélange brut.

Par oxydation chromique, l'alcool brut donne une cétone d'activité optique :

$$\alpha_D = - 8^\circ 5$$

cette valeur se rapproche de celle de l'isopinocamphone. L'isopinocamphone, d'ailleurs a été identifiée par sa semi-carbazone et par sa dinitrophénylhydrazone.

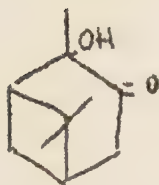
Pour compléter les résultats précédents, nous avons traité l'isopinocamphone sur sodium et obtenu une nouvelle fraction cétonique enrichie en pinocamphone puisque d'activité optique :

$$\alpha_D = - 15^\circ$$

et donnant d'ailleurs les dérivés cristallisés (semi-carbazone et dinitrophénylhydrazone) de la pinocamphone.

D'après les travaux de A.K. BOSE (25) un tel traitement isomérisé effectivement l'isopinocamphone et conduit à un équilibre titrant 77 % de pinocamphone.

On peut donc conclure à l'existence en forte proportion de l'isopinocamphéol, dans le mélange alcoolique obtenu par hydrogénation de l'époxyde de pinène. La préparation de cet alcool par ce procédé est très avantageuse, en comparaison de celle, longue, et non utilisable industriellement, utilisée jusqu'à présent (oxydation permanganique du pinène conduisant à l'hydroxypinocamphone).



puis hydrogénation par le sodium et l'alcool de l'hydroxypinocamphone). Notre méthode permet d'obtenir facilement pinocamphéol et pinocamphone. On pourrait envisager l'utilisation de cette dernière en remplacement du camphre, ces deux cétones ayant des structures assez voisines.

3°) Hydrogénation de l'époxyde de β pinène

Elle fournit une fraction importante d'alcools. En admettant, à priori, que leur mélange contient, myrtanol, isomyrtanol et méthylpinol, l'indice d'acétyl indique une proportion de 99 % d'alcools primaires. On en déduit que la proportion d'alcool tertiaire est très faible.

Les constantes physiques du myrtanol et de l'isomyrtanol sont très voisines, et ne permettent pas de les différencier. Nous avons donc repris les méthodes utilisées par W.S. ZACHAREWICZ (26) qui a caractérisé les deux isomères par leurs esters phtaliques acides.

Nous avons d'abord préparé à partir de notre produit un ester phtalique acide. Ce dérivé est identique à celui de l'isomyrtanol.

ESTER PHTALIQUE ACIDE

	F	
Alcool préparé	122°- 123°	$[\alpha]_D = - 4^{\circ}8$
Isomyrtanol g.	124°- 125°	$[\alpha]_D = - 4^{\circ}6$
Myrtanol g.	108°- 109°	$[\alpha]_D = - 15^{\circ}$

D'autre part, ZACHAREWICZ a obtenu les spectres RAMAN des myrtanols et de leurs acétates. Il résulte de ses travaux :

a) Que les spectres de l'acétate d'isomyrtanol et celui de l'alcool correspondant sont presque identiques (sauf la raie 1747)

b) que les spectres de l'acétate de myrtanyle et celui du myrtanol ont des raies très différentes.

Or, le spectre RAMAN de notre alcool et celui de son ester acétique, que nous avons préparés, sont semblables entre eux et se sont révélés identiques à ceux de l'isomyrtanol et de son ester acétique, selon ZACHAREWICZ.

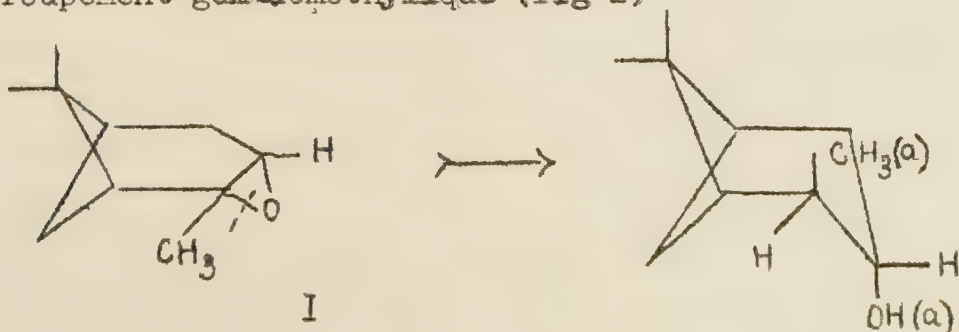
L'alcool obtenu par hydrogénation de l'époxyde de nopinène est donc un isomyrtanol très pur. Le rendement avec lequel on l'obtient est de l'ordre de 85 % à partir d'époxyde de nopinène, et la préparation est plus avantageuse que celle utilisée auparavant (oxydation du pinène à l'hydride sélénieux donnant un mélange de myrténal et de myrténol, puis hydrogénation sur platine pour obtenir le myrtanol). Malheureusement l'isomyrtanol a une odeur beaucoup moins intéressante que le myrténol. Il est très peu parfumé de même que son ester acétique.

4°) Considérations stéréochimiques concernant les trois réactions précédentes

Nous avons tenté d'expliquer les résultats obtenus dans ces trois hydrogénations, en faisant entrer en ligne de compte la structure stéréochimique des produits traités.

Le cas le plus simple est celui de l'époxyde de pinène. La fonction époxyde, introduite sur un cycle en C₆, donne à celui-ci une forme demi-chaise (27), analogue à celle du cyclohexène.

Cette fonction époxyde peut se placer de part où d'autre du plan du cycle. Dans le cas du pinène, le cycle époxydique se place, cette position étant la moins encombrée, en trans par rapport au groupement gem-diméthylé (fig I)

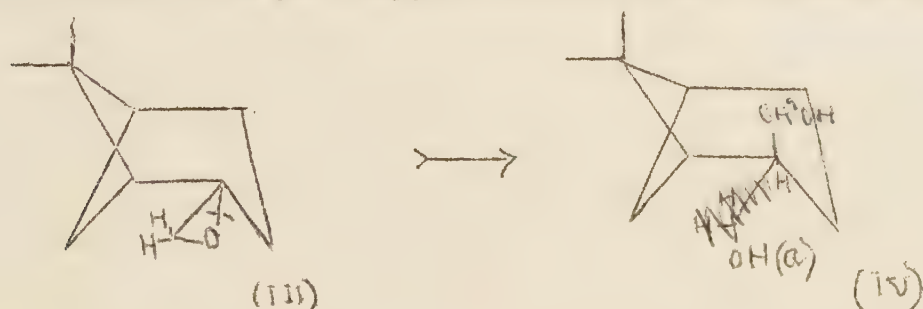


Lors de la coupure, le cycle reprend la forme chaise (fig II). Le radical hydroxyle vient en position axiale, car c'est la seule position libre, et par suite du basculement du cycle, le radical méthyle se trouve également en position axiale. On devrait donc obtenir le néoisopinocampéol.

Or, l'alcool identifié après l'hydrogénation est l'isopinocampéol. Il faut donc admettre que la chaleur a provoqué une isomérisation : passage pour le radical hydroxyle de la position axiale à la position équatoriale plus stable.

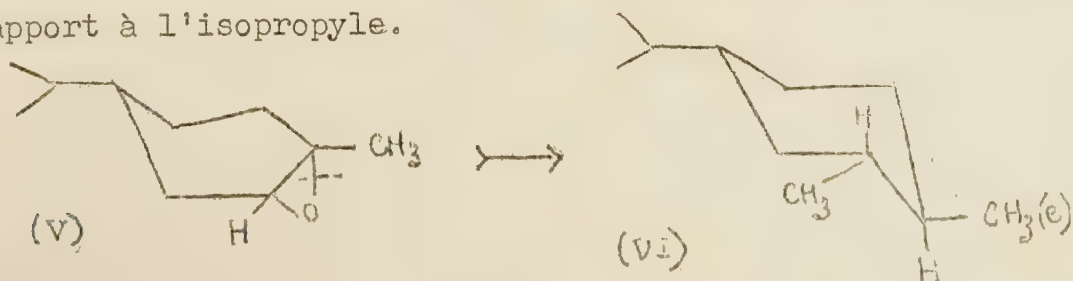
Nous avons vu que l'isopinocampéol n'était pas obtenu absolument pur. Il est possible qu'il soit mélangé d'une petite quantité de néoisopinocampéol, ces alcools donnant tous deux l'isopinocamphe.

Le cas de l'époxyde de nopinène est assez semblable. La fonction époxyde se place dans la position la moins encombrée, c'est-à-dire en position trans par rapport au groupement gem-diméthylrique (fig III)

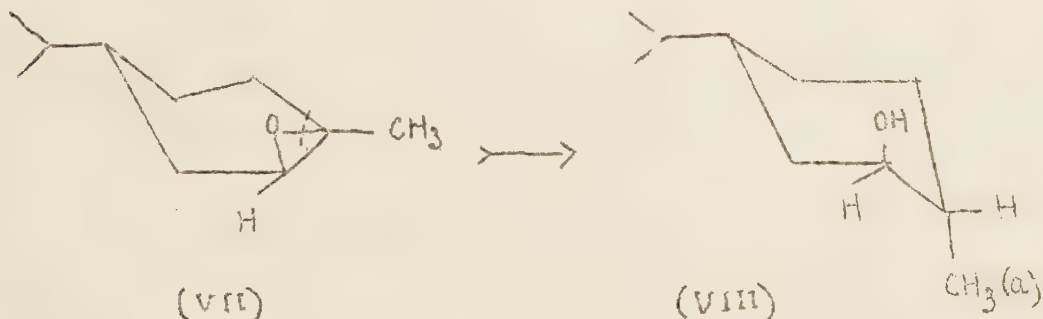


Lors de la coupure, le radical méthylol vient occuper la seule position libre, qui est la position axiale (fig IV). On obtient ainsi l'isomyrtanol, ce qui correspond à nos résultats.

L'époxyde de carvomenthène suit les mêmes règles que l'époxyde de pinène. Pour des raisons d'encombrement minimum le radical isopropyle se place en position équatoriale. La fonction époxydique a deux positions possibles. Dans le cas de la fig V, l'atome d'oxygène, en bas sur notre schéma, est en cis, par rapport à l'isopropyle.



Si l'on admet alors un déroulement de la réaction analogue aux précédents, lors de la coupure, les radicaux OH et CH_3 se placeraient en positions équatoriales. On obtiendrait le carvomenthol (fig VI). Or ceci est contraire aux résultats obtenus. Le cycle époxydique se place donc en position trans par rapport à la chaîne isopropyle (fig VII).

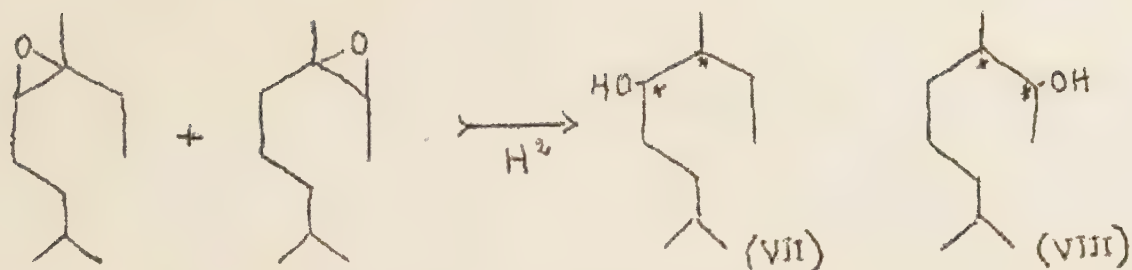


Dans ces conditions, à la coupure, les radicaux OH et CH_3 se placent alors en position axiale et l'on devrait obtenir le néoisocarvomenthol (fig VIII).

Comme pour le pinène, on peut admettre que l'on est parti de l'époxyde le moins encombré qui devrait être l'isomère trans. Celui-ci aurait donné par hydrogénolyse, le néoisocarvomenthol, qui se serait isomérisé, sous l'influence de la chaleur, en isocarvomenthol.

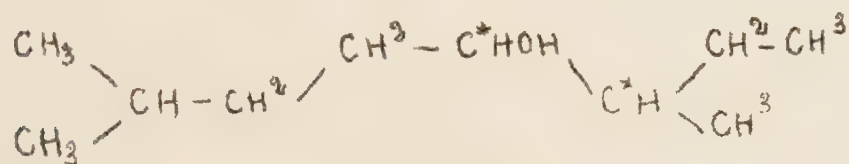
5°) Hydrogénation de l'époxyde de tétrahydromyrcène.

Elle donne une fraction importante d'alcools. En admettant, à priori, la formation d'un mélange de diméthyl 3-7 octanol 4(VII), diméthyl 3-7 octanol 2 (VIII) et diméthyl 3-7 octanol 3, l'indice d'acétyle indique 93 % d'alcools secondaires. On en déduit que le diméthyl 3-7 octanol 3, qui est alcool tertiaire ne prend naissance qu'en faible proportion.

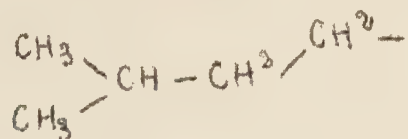


Chacun des deux alcools secondaires contient deux carbones asymétriques, C_3 et C_4 pour (VII), C_2 et C_3 pour (VIII). Il en résulte pour chaque produit, l'existence de deux racémiques, érythro et thréo.

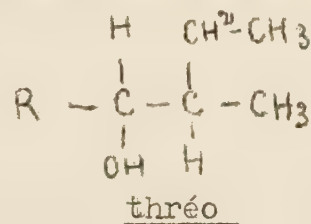
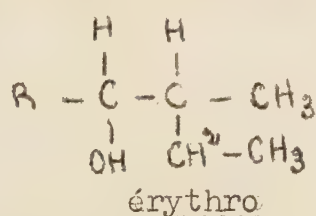
Si l'on écrit la première formule :



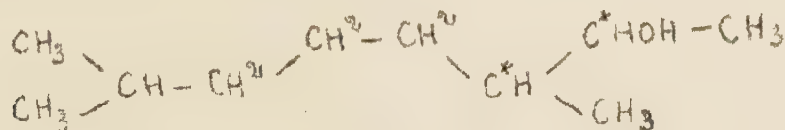
et si l'on appelle R le radical :



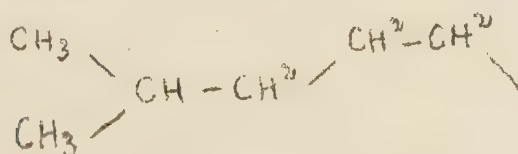
on aura pour ces formes érythro et thréo les formules suivantes :

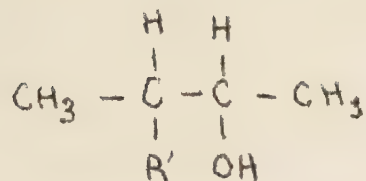
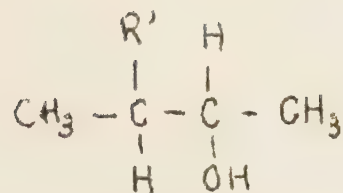


De même pour l'alcool (VIII) :



Si R' est le radical :



Forme érythroForme thréo

Notre mélange d'alcools peut donc contenir quatre isomères, ce qui entraîne une difficulté d'identification : on n'a pu parvenir à en préparer aucun dérivé cristallisé.

Ce mélange fut soumis à une oxydation chromique, en vue d'obtenir les diméthyl-octanones correspondantes (IX) et (X) .



Il ne devrait alors plus rester qu'un mélange de deux produits. Cependant, aucun dérivé cristallisé n'a encore pu être obtenu, tous ceux préparés se présentant sous forme d'huiles incristallisables.

Pour terminer, nous signalons que certaines des réactions effectuées dans cette étude ont fait l'objet de dépôts de brevets, en raison de leur éventuel intérêt industriel.

Premier brevet :

----- Action de l'anhydride acétique sur l'époxyde de limonène. L'acétate de carvyle et le carvéol peuvent être utilisés en parfumerie.

Deuxième brevet :

----- Addition des alcools aux époxydes en présence d'alcoolates de sodium. Les hydroxy-éther-oxydes, ester-éther-oxydes et éther-oxydes éthyléniques, ont une odeur intéressante et peuvent également trouver une application en parfumerie.

Troisième brevet :

----- Hydrogénation des époxydes sous pression
et à chaud, en présence de nickel de RANEY . Les alcools, esters
acétiques, et cétones obtenus pourraient avoir diverses utilisations.

1900 1901 1902 1903 1904 1905 1906 1907 1908 1909

PARTIE EXPERIMENTALE

I - ISOMERISATION DES EPOXYDES SUR ALUMINE

I°) Epoxyde de limonène

L'époxyde de limonène, préparé suivant la méthode de ROYALS et HARRELL (I) , a les constantes physiques suivantes :

$$E_{13} = 80^{\circ} - 82^{\circ}$$

$$n_D^{17} = 1,4681$$

$$d_{20}^{17} = 0,930$$

$$\alpha_J = -63^{\circ}$$

L'alumine employée est de l'alumine pour chromatographie Prolabo.

A - Mise en évidence du carvéol :

250 g d'époxyde de limonène sont chauffés à ébullition pendant 4 heures avec 12 g d'alumine. On distille alors le mélange et récupère au premier tour 65 g d'époxyde de limonène. Après un second tour, on a le tableau de distillation suivant :

Fractions	E_{II}	n_D^{20}	d_{20}^{20}	α_J	P_g
1	96°-100°	1,4860	0,944	-16°	48
2	100°-105°	1,4901	0,949	-0°2	52
3	105°-110°	1,4940	0,952	+22°2	17

Indices d'acétyle: Ils sont pris sur chaque fraction . Environ 1 g de produit est traité par 2 cm³ d'un mélange de pyridine et

d'anhydride acétique (9). Le tout est chauffé 2 heures au bain-marie et l'excès de réactif dosé par la soude. On évalue de cette façon, les fonctions alcool secondaire et primaire seuls.

Les indices d'acétyle sont exprimés en milligrammes de potasse utilisée pour 1 g de produit.

Fractions	Indice mesuré (calculé pour le carvéol = 368)	% en carvéol
I	247	67 %
2	280	77 %
3	318	87 %

Dérivés cristallisés:

Paranitrobenzoate actif : A un 1 cm³ de fraction 3, dissous dans 3 cm³ de pyridine anhydre, on ajoute 0,5 g de chlorure de paranitrobenzoyle. On chauffe quelques minutes à ébullition, puis on verse, en agitant, dans 10 cm³ d'eau. On extrait à l'éther et on lave la solution étherée avec une solution de carbonate de soude à 5 %. On chasse l'éther et on élimine sous vide les traces de pyridine restantes. Après un séjour de quelques jours à la glacière, le paranitrobenzoate se solidifie. Il est recristallisé dans l'alcool, à plusieurs reprises (+).

$$F = 73^{\circ}-74^{\circ}$$

$$\text{Analyse : N calculé \%} = 4,65$$

$$\text{trouvé} = 4,61$$

Dinitrobenzoate actif :

Le mode opératoire

est le même que pour le paranitrobenzoate .

$$F = 109^{\circ}-110^{\circ}$$

$$[\alpha]_D = +218^{\circ} \quad (1 \% \text{ chloroforme})$$

(JOHNSTON (3) indique
[α]_D = + 232°)

$$\text{Analyse : N calculé \%} = 8,09$$

$$\text{trouvé} = 8,23$$

(+) Tous les dérivés faits dans cette étude ont subi de 10 à 15 recristallisations successives.

En opérant avec de l'époxyde inactif nous avons préparé le
Paranitrobenzoate racémique :

$$F = 98^{\circ}-99^{\circ}$$

Analyse : N calculé % = 4,65
trouvé = 4,80

Spectre RAMAN : Celui de la fonction 3 offre les raies suivantes

cm - I				I321
327	D	705	D	I000
337		734	D	I086 (intense)
371		772	(intense)	I146
474		800		I160
509		808		I183
566		856		I191
604		893	(intense) D	I205
621		956		I289
				I376
				I394
				D I433 (intense)
				I442 (intense)
				I532
				I604
				D I647 (intense)
				I673 (intense)

Les raies I647 et I673 correspondent aux deux double-liaisons du carvéol. La première correspond à la double-liaison extérieure au cycle, la seconde, à la double-liaison intracyclique. Les raies marquées D sont des raies de la dihydrocarvone (3I).

Oxydation chromique : Elle a porté sur les fractions 2 et 3 selon la technique de BOWDEN (4). A une solution agitée d'une molécule d'alcool dans 190 cm³ d'acétone, on ajoute lentement une solution contenant 67 g d'anhydride chromique, 190 cm³ d'eau et 1 molécule d'acide sulfurique concentré. On maintient la température à moins de 5°. Après agitation pendant 30 minutes supplémentaires, on ajoute de l'eau et extrait à l'éther. Le rendement de l'oxydation chromique est de 50 % en poids. L'acétone obtenue a les constantes suivantes :

$$E_{II} = 94^{\circ}-99^{\circ}$$

$$n_D^{23} = 1,4958$$

$$\alpha_J = + 25^{\circ}$$

On en a préparé les dérivés cristallisés suivants, qui correspondent à ceux de la carvone active :

Dérivé sulfhydrique : C'est un composé d'addition obtenu en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution alcoolique de carvone contenant de l'ammoniaque.

Pour 20 parties de carvone il faut 5 parties d'alcool et 1 partie d'ammoniaque. Le dérivé est recristallisé dans l'alcool méthylique.

F = 198°-199° ou 210° au bloc Maquenne

$[\alpha]_D^{25} = +48.60$ dans le chloroforme

Analyse : C Calculé % = 71,64

trouvé = 71,48

H calculé % = 9,04

trouvé = 9,14

Semi-Carbazone : On dissout un g de chlorhydrate de semi-carbazide dans son poids d'eau, et 1,5 g d'acétate de sodium dans 4 fois son volume de méthanol. On mélange les produits à l'ébullition. On filtre le chlorure de sodium formé, et on ajoute 1 g de cétone, dissoute dans un peu de méthanol. On recristallise dans le méthanol

F = 161°-163°

Oxime : On l'obtient à froid, en traitant une solution de 0,5 g du composé dans 3 cm³ d'alcool par une solution de 0,5 g de chlorhydrate d'hydroxylamine et 1 g d'acétate de sodium dans 2 cm³ d'eau. On laisse séjourner à la glacière. On recristallise dans un mélange eau-alcool.

F = 70°-71°

2-4 Dinitrophénylhydrazone : 1 g de 2-4 dinitrophénylhydrazine est dissous dans 2 cm³ d'acide sulfurique concentré, dilué avec 15 cm³ d'alcool. Le dérivé cristallise souvent immédiatement.

Pour la recristallisation, on dissout le dérivé dans le minimum de benzène, et on ajoute de l'alcool. Le dérivé reprécipite.

F = 185°-186° ou 189° au bloc Maquenne

$[\alpha]_D^{25} = -122$ dans le benzène

Analyse : N calculé % = 16,99

trouvé = 16,76

Le spectre ultra-violet de cette dinitrophénylhydrazone, en solution dans l'alcool, présente des maxima d'absorption, conformes à ceux donnés par la littérature (28).

λ	256 m μ	377 m μ
ϵ	22.200	30.500

Spectre RAMAN : Celui de la fraction d'oxydation, riche en carvone, offre les raies suivantes.

cm - I

326	C	I320	D
340	C	I385	D
484	C	I436	(intense)
896	C	I456	(intense) D
935		I647	(très intense) C
I006		I666	(intense)
I063	C	I675	(très intense) C
II20	D		

Les raies I647 et I675 caractérisent la carvone. Les raies marquées D sont attribuables à la dihydrocarvone ; celles marquées C sont celles de la carvone (3I).

B - Mise en évidence de la dihydrocarvone :

I50 g d'époxyde de limonène actif sont laissés à ébullition pendant 3 jours sur 7,5 g d'alumine. On distille. La fraction obtenue est soumise à l'action du bisulfite de sodium pendant 24 heures. Après régénération de la cétone par la soude, on obtient, à la distillation un liquide :

$$\begin{aligned} E_{I_2} &= 95^\circ-99^\circ \\ n_D^{20} &= 1,4772 \\ d_{20}^{20} &= 0,932 \\ \alpha_D &= -12^\circ 2 \end{aligned}$$

Spectre RAMAN

cm - I

278	D	962	C
327		I004	
333	D	I018	D
444	D	I061	D
493	D	I095	D
575		II20	D
654		II50	D
704	D	I225	D
733	D	I258	D
772	D	I321	D
897 (intense)	D	I404	

I438 (intense) D	I649 (très intense) D
I446 (intense) D	I676 C
I457 (intense) D	I717 D

Il contient de nombreuses raies de la dihydrocarvone (D) et quelques raies de la carvénone (C) (31) .

Dérivés cristallisés:

Oxime active : F = 86°-88°
Analyse : N calculé % = 8,36
trouvé = 8,40

De même à partir d'époxyde de limonène racémique, on a obtenu une oxime racémique : F = 113°-114°
Analyse : N calculé % = 8,36
trouvé = 8,34

2°) Epoxyde de Carvomenthène

L'époxyde de carvomenthène a été préparé, soit par oxydation du carvomenthène à l'acide perphthalique (I), soit par hydrogénation de l'époxyde de limonène.

La seconde méthode est la meilleure, car l'époxydation par l'acide perphthalique donne de meilleurs rendements sur le limonène (60 à 70 %) que sur le carvomenthène (40) 50 %).

L'époxyde de carvomenthène a les constantes suivantes :

$E_{14}^{22} = 79^{\circ}-81^{\circ}$
 $n_D^{20} = 1,4501$
 $d_{20}^{20} = 0,904$
 $\alpha_D = -53^{\circ}5$

L'isomérisation en a été menée comme dans le cas de l'époxyde de limonène. Mais ici, la carvomenthène ne donnant pas de combinaison bisulfite, ne peut être séparée du mélange.

A - Mise en évidence du carvotanacétol :

Après 4 heures d'ébullition, les fractions de distillation sont riches en alcools.

ractions	E _{I4}	n _D ¹⁷	d ₂₀ ¹⁸	α _J	Indice d'acétyle (calculé pour carvo- tanacétol = 364)	% alcool
I	100°-105°	1,4680	0,926	-14°8	230	63 %
2	105°-110°	1,4765	0,942	+ 3°2	293	80 %

Par oxydation chromique, la fraction 2 fournit la carvotanacé-
tone active, identifiée par sa semi-carbazone :

$$F = 173^{\circ}-174^{\circ}$$

et sa dinitrophénylhydrazone :

$$F = 191^{\circ}-192^{\circ}$$

$$[\alpha]_D = + 78^{\circ} \text{ dans le benzène}$$

$$\text{Analyse : N calculé \%} = 16,86$$

$$\text{trouvé} = 16,78$$

Le Spectre U.V. de cette dinitrophénylhydrazone est conforme à la
littérature (28).

λ	255 mμ	381 mμ
ε	18.100	28.600

E - Mise en évidence de la Carvomenthone : Après 20 heures
d'isomérisation sur alumine, le carvotanacétol est en grande partie
résinifié, La distillation donne alors un liquide de constantes :

$$E_{I3} = 97^{\circ}-100^{\circ}$$

$$n_D^{18} = 1,4627$$

$$\alpha_J = - 8^{\circ}4$$

On a pu sur lui caractériser la carvomenthone, par sa dinitro-
phénylhydrazone :

$$F = 139^{\circ}-140^{\circ} (17)$$

$$[\alpha]_D = -125^{\circ} \text{ Dans le benzène}$$

A partir d'époxyde de carvomenthène inactif, on a préparé de
même une semi-carbazone

$$F = 171^{\circ}-173^{\circ}$$

$$\text{Analyse : N calculé \%} = 19,92$$

$$\text{trouvé} = 20,12$$

qui est celle de la carvomenthone racémique.

3°) - Epoxyde de Tétrahydromyrcène .

Tétrahydromyrcène : Dans un autoclave d'un litre, on met 200 cm³ d'allo-ocimène, 200 cm³ d'alcool et 5 g de nickel de RANEY. On soumet l'appareil à une pression d'hydrogène de 90 kg. La réaction est très rapide ; elle dure 20 minutes environ, et la température monte spontanément à 35°.

Le produit obtenu a les constantes suivantes :

$$\begin{aligned} E_{I3} &= 51^{\circ}-54^{\circ} \\ n_D^{21} &= 1,4250 \\ d_{20} &= 0,742 \end{aligned}$$

Epoxyde de tétrahydromyrcène : Il est préparé par action de l'acide l'acide perphtalique sur le tétrahydromyrcène, suivant la méthode employée pour l'époxyde de limonène (I). La réaction risquant d'être assez violente, il convient de laisser le mélange, en solution étherée, pendant 2 jours à la glacière, puis à la température ordinaire jusqu'à ce que la teneur en peroxyde (eau oxygénée ou acide perphtalique) corresponde à la fin de la réaction .

L'époxyde préparé a les constantes suivantes (32) :

$$\begin{aligned} E_{I3} &= 72^{\circ}-74^{\circ} \\ n_D^{25} &= 1,4207 \\ d_{20}^{25} &= 0,821 \end{aligned}$$

Il s'obtient avec un rendement de 60 à 70 % par rapport au tétrahydromyrcène mis en oeuvre.

Isomérisation de l'époxyde: 240 cm³ d'époxyde de tétrahydromyrcène sont traités à ébullition pendant 4 heures, par 8 g d'alumine. Au bout de ce temps, on procède à une rectification soignée, et on obtient 65 cm³ d'un mélange de diméthyl 3-7 octénols.

$$\begin{aligned} E_{I2} &= 95^{\circ}-99^{\circ} \\ n_D^{24} &= 1,4430 \\ d_{20}^{24} &= 0,848 \end{aligned}$$

Un indice d'acétyle , pris sur cette fraction fournit la valeur 330 (calculé pour un diméthyl 3-7 octénol : 359) ce qui correspond à 92 % d'alcools .

Le rendement de l'opération en alcools, est seulement de 28 %, mais on récupère environ 120 cm³ d'époxyde de tétrahydromyrène, ce qui porte le rendement réel à 56 % par rapport à l'époxyde utilisé.

[illegible]

II ACTION DE L'ANHYDRIDE ACETIQUE SUR L'EPOXYDE DE LIMONENE

1°) 150 g d'époxyde de limonène, sont traités à ébullition par un mélange de 150 cm³ d'anhydride acétique et de 60 cm³ d'acide acétique, pendant environ 15 heures.

L'anhydride et l'acide en excès sont distillés sous vide, et le diester acétique est rectifié :

$$E_{I2} = 132^{\circ}-140^{\circ}$$

$$n_D^{23} = 1,4602$$

$$\alpha_J = - 66^{\circ}5$$

L'indice de saponification, pris sur cette fraction est de 415 (calculé pour le diester attendu : 440) ce qui correspond à un diacétate à 94 % de pureté.

2°) Ce diester subit une pyrolyse, lorsqu'on le distille sous pression atmosphérique, il perd alors, par molécule, une molécule d'acide acétique.

L'acétate de carvyle est inséparable de l'acétate de la forme énolique de la dihydrocarvone, qui l'accompagne. Deux fractions de distillation séparément recueillies, et dont le total est obtenu avec un rendement de 40 à 45 % à partir d'époxyde de limonène, présentent des constantes très proches :

$$1) \quad E_{II} = 105^{\circ}-110^{\circ}$$

$$I6 \\ n_D = 1,4780$$

$$\alpha_J = - 6^{\circ}$$

$$2) \quad E_{II} = 110^{\circ}-115^{\circ}$$

$$I6 \\ n_D = 1,4779$$

$$\alpha_J = - 6^{\circ}$$

Leur commun indice de saponification est 290 (calculé pour l'acétate de carvyle = 288). Il indique donc à peu près 100 % de monoacétate dans chacune d'elles.

Leur saponification mène à une fraction de constantes :

III ADDITION D'ALCOOLS AUX EPOXYDES EN PRESENCE

D'ALCOOLATES DE SODIUM

I°) Alcool éthylique et époxyde de limonène

Dans 700 cm³ d'alcool éthylique à 96° on ajoute, par petites fractions 40 g de sodium. Lorsque le dégagement d'hydrogène est terminé, on verse 250 g d'époxyde de limonène actif, et on chauffe le mélange à ébullition pendant 24 heures.

Après refroidissement, l'ensemble est repris par une grande quantité d'eau. On extrait à l'éther, lave et sèche la fraction étherée et distille. Une fraction importante, 125 g passe sur un palier de 2 degrés. Les constantes physiques sont les suivantes :

$$\begin{aligned} E_{I3} &= 110^{\circ}-112^{\circ} \\ I9 & \\ n_D &= 1,4716 \\ d_{20}^{20} &= 0,953 \\ \alpha_J &= -49^{\circ}3 \end{aligned}$$

Si l'on admet qu'il s'agit d'un hydroxy-éther-oxyde et compte tenu de ce qu'on récupère environ 50 g d'époxyde de limonène intact, le rendement de cette réaction est d'environ 70 % par rapport à l'époxyde utilisé .

Acétylation : 125 g de la fraction précédente, sont traités par 125 cm³ d'anhydride acétique. Le mélange est chauffé à ébullition pendant 4 heures. Après refroidissement on distille. L'anhydride acétique en excès est éliminé. On obtient 100 g d'une fraction ayant les constantes suivantes :

$$\begin{aligned} E_{I2} &= 116^{\circ}-119^{\circ} \\ 20 & \\ n_D &= 1,4590 \\ \alpha_J &= -55^{\circ} \end{aligned}$$

Pour cette fraction, l'indice de saponification est 230 (calculé pour un acétate éther-oxyde : 233) .

Pyrolyse : La fraction précédente (100 g) est pyrolysée à la pression atmosphérique, puis redistillée sous vide. La fraction correspondant à l'éther-oxyde éthylénique (42 g) a les constantes suivantes :

$$\begin{aligned} E_{I2} &= 90^{\circ}-95^{\circ} \\ 2I &= \\ n_D &= 1,4693 \\ \alpha_J &= -4^{\circ}6 \end{aligned}$$

Son indice de saponification est 26 (calculé pour un acétate-éther-oxyde : 233). Il reste donc 11 % environ d'acétate non touché par la pyrolyse. Les fractions supérieures accusent des pourcentages encore plus élevés d'acétate-éther-oxyde intact (de 30 à 70 %).

Coupure : On prépare un mélange de 135 g d'anhydride acétique, avec 18 g d'acide phosphorique à 85 %. on y ajoute 70 g d'éther-oxyde éthylénique (23). Le tout est laissé 24 heures à froid. On lave alors plusieurs fois à l'eau et extrait à l'éther. La partie étherée est elle-même lavée et séchée. On chasse l'éther, et on distille à la pression ordinaire, ce qui met en évidence l'acétate d'éthyle, formé ($E_{760} - 72^{\circ}$)

La distillation est ensuite reprise sous vide et on isole la fraction correspondant à l'acétate de carvyle

$$\begin{aligned} E_{I2} &= 115^{\circ}-120^{\circ} \\ 20 &= \\ n_D &= 1,4762 \\ \alpha_J &= -27^{\circ} \end{aligned}$$

2°) Alcool éthylique et Epoxyde de Carvomenthène

Dans 700 cm³ d'alcool éthylique, on ajoute 40 g de sodium. Le dégagement d'hydrogène terminé, on introduit 250 cm³ d'époxyde de carvomenthène , et on chauffe à ébullition pendant 20 heures. Après refroidissement, le mélange est repris par l'eau et extrait à l'éther.

Après rectification, on récupère 100 cm³ d'époxyde de carvomenthène, et on obtient 120 cm³ d'hydroxy-éther-oxydes

$$\begin{aligned} E_{I2} &= 112^{\circ}-115^{\circ} \\ n_{D}^{21} &= 1,4567 \\ \alpha_J &= -57^{\circ} \end{aligned}$$

Le rendement de l'opération est de 88 % en hydroxy-éther-oxydes par rapport à l'époxyde utilisé.

Acétylation : 80 cm³ de la fraction précédente sont traités par 80 cm³ d'anhydride acétique pendant 4 heures, à température d'ébullition.

On obtient à la distillation 60 cm³ d'acétates .

$$\begin{aligned} E_{I2} &= 120^{\circ}-123^{\circ} \\ n_{D}^{23} &= 1,4435 \\ \alpha_J &= -64^{\circ} \end{aligned}$$

3°) Alcool méthylique et oxyde de carvomenthène .

On utilise 350 cm³ d'alcool méthylique et 20 g de sodium pour 90 cm³ d'époxyde de carvomenthène. Après 20 heures de réaction, on obtient 50 g d'hydroxy-éther-oxydes :

$$\begin{aligned} E_{I8}^{I5} &= 115^{\circ}-117^{\circ} \\ n_{D} &= 1,4657 \\ \alpha_J &= -50^{\circ} \end{aligned}$$

)à côté de 25 g d'époxyde récupéré. Le rendement est de 80 % en hydroxy-éther-oxydes par rapport à l'époxyde utilisé.

Acétylation : 35 cm³ de la fraction précédente, sont traités par 35 cm³ d'anhydride acétique, pendant 4 heures à ébullition. L'acétate obtenu (28 g) a les constantes suivantes :

$$\begin{aligned} E_{I2}^{I5} &= 118^{\circ}-120^{\circ} \\ n_{D} &= 1,4502 \\ \alpha_J &= -63^{\circ} \end{aligned}$$

Le rendement de l'opération est de 80 % en ester-éther-oxydes.

IV HYDROGENATION D'UNE SERIE D'EPOXYDES

I°) Epoxyde de Carvomenthène

L'époxyde de carvomenthène utilisé présente les constantes suivantes conformes à celles de la littérature (17) .

$$\begin{aligned} E_{I4} &= 79^{\circ}-81^{\circ} \\ n_D^{22} &= 1,4501 \\ d_{20}^{20} &= 0,904 \\ \alpha_J &= -53^{\circ}5 \end{aligned}$$

Dans un autoclave d'un litre, on en met 90 g avec 100 cm³ d'alcool et 10 g de nickel de RANEY. Après avoir purgé l'air contenu dans l'appareil, on introduit l'hydrogène sous une pression de 80 kg par cm². La vanne une fois fermée, on agite, et on chauffe à 120°. La réaction dure environ 8 heures.

Après avoir filtré les produits d'hydrogénation, on élimine l'alcool éthylique et on distille sous vide. On obtient ainsi 45 g d'une fraction riche en isocarvomenthol :

$$\begin{aligned} E_{I4}^{20} &= 105^{\circ}-107^{\circ} \\ n_D^{20} &= 1,4642 \\ d_{20}^{20} &= 0,913 \\ \alpha_J &= -18^{\circ} \end{aligned}$$

On récupère également 15 à 20 g d'époxyde de carvomenthène. Le rendement de l'hydrogénation est donc voisin de 70 % par rapport à l'époxyde utilisé.

Par oxydation chromique de l'isocarvomenthol, on obtient l'isocarvomenthone :

$$E_{II} = 91^{\circ}-92^{\circ}$$

$$n_D^{20} = 1,4559$$

$$d_{20}^{20} = 0,910$$

$$\alpha_J = -40^{\circ}3$$

50 g d'alcool fournissent 39 g de cétone, caractérisée par sa dinitrophénylhydrazone, jaune :

$$F = 139^{\circ}-140^{\circ}$$

$[\alpha]_J = 114^{\circ}5$ pour une solution à 1 % dans l'acétate d'éthyle.

$$[\alpha]_J = -137^{\circ} \text{ dans le benzène.}$$

Analyse : N calculé % = 16,76

trouvé = 16,52

Spectre U.V.

λ	234 m μ	261 m μ	365 m μ
ϵ	17.900	20.070	22.400

Isomérisation de l'isocarvomenthone en carvomenthone : 30 g d'isocarvomenthone sont traités, à température d'ébullition, par 1 g de sodium pendant 2 heures. Après refroidissement, le mélange est lavé à l'eau, extrait à l'éther et distillé. On obtient 20 g de carvomenthone :

$$E_{I2} = 90^{\circ}-92^{\circ}$$

$$n_D^{20} = 1,4547$$

$$d_{20}^{20} = 0,900$$

$$\alpha_J = -11^{\circ}6$$

Oxime :

$$F = 100^{\circ}-101^{\circ}$$

$$[\alpha]_J = -41^{\circ}8 \text{ dans l'alcool (GOLDSCHMITT)}$$

(.17) indique $F = 100^{\circ}-101^{\circ}$, $[\alpha]_J = -42^{\circ}3$

Analyse : N Calculé % = 8,28

trouvé = 8,18

Isomérisation de l'isocarvomenthol en carvomenthol : 30 g d'isocarvomenthol sont traités à ébullition par 1 g de sodium pendant 2 heures. On obtient une fraction riche en carvomenthol :

$$E_{II} = 98^{\circ}-102^{\circ}$$

$$n_{D}^{19} = 1,4630$$

$$d_{20}^{20} = 0,901$$

$$\alpha_J = +8^{\circ}2$$

Ester acétique du carvomenthol : 12 cm³ de carvomenthol sont traités par 12 cm³ d'anhydride acétique pendant 4 heures. Par distillation sous vide, on obtient une fraction d'acétate :

$$E_{II} = 102^{\circ}-105^{\circ}$$

$$n_{D}^{21} = 1,4468$$

$$\alpha_J = +33^{\circ}5$$

Cet acétate a une odeur très agréable;

2°) Epoxyde d' α Pinène

Préparé par action de l'acide perbenzoïque en solution étherée sur le carbure (29) l'époxyde de l' α pinène présente les constantes suivantes :

$$E_{II} = 70^{\circ}-72^{\circ}$$

$$n_{D}^{15} = 1,4715$$

$$d_{20}^{20} = 0,961$$

$$\alpha_J = -94^{\circ}6$$

Son hydrogénation se fait comme celle de l'époxyde de carvomenthène mais sous une pression d'hydrogène de 50 kg/ cm² et à 85°. Le rendement en alcool est d'environ 60 % et la réaction dure à peu près 4 heures.

125 cm³ d'époxyde de pinène étant ainsi hydrogénés, on obtient à la distillation, 70 g d'une fraction qui se solidifie dans le séparateur .

$$E_{II} = 103^{\circ}-104^{\circ}$$

$$n_D^{20} = 1,4830$$

$$[\alpha]_J = +25^{\circ} \text{ dans le benzène.}$$

Par recristallisation dans un mélange eau-alcool à 25 % d'alcool on en retire un solide cristallisé.

$$F = 55^{\circ}-56^{\circ}$$

$$[\alpha]_J = +33^{\circ} \text{ dans le benzène.}$$

C'est l'isopinocampéol.

Par oxydation chromique du solide brut on obtient, avec un rendement de 90 %, l'isopinocampone de constantes ;

$$E_{I2} = 89^{\circ}$$

$$n_D^{21} = 1,4730$$

$$\alpha_J = -8^{\circ}5$$

Dinitrophénylhydrazone

$$F = 152^{\circ}-153^{\circ}$$

$$[\alpha]_J = +44^{\circ} \text{ dans le benzène}$$

Analyse : N calculé % = 16,86
trouvé = 16,78

Spectre U.V.

λ	234 m μ	261 m μ	365 m μ
ϵ	17.600	18.900	22.700

Semi-Carbazone :

$$F = 215^{\circ} (8) \text{ au bloc Maquenne.}$$

Isomérisation de l'isopinocampone en Pinocampone : 30 g d'isopinocampone sont traités à ébullition par 1 g de sodium pendant 3 heures°
On obtient, à la distillation 20 g d'un produit :

$$E_{I2} = 86^{\circ}-89^{\circ}$$

$$n_D^{20} = 1,4720$$

$$\alpha_J = -15^{\circ}$$

Dinitrophénylhydrazone :

$$F = 169^{\circ}-170^{\circ}$$

$$[\alpha]_J = -62^{\circ}6 \text{ dans le benzène}$$

Analyse : N calculé % = 16,86
trouvé = 17,01

Spectre U.V.

λ	234 m μ	261 m μ	365 m μ
ϵ	19.900	21.100	23.400

Semi-Carbazone :

F = 226° (8)

Analyse : N calculé % = 20,07
trouvé = 19,99

Ester acétique de l'isopinocamphéol : 10 g d'isopinocamphéol sont traités à ébullition par 10 cm³ d'anhydride acétique, pendant 4 heures. On obtient un acétate de constantes :

$E_{\frac{II}{2I}}$ = 100°-102°

n_D = 1,4611

α_J = +31°2

L'odeur de ce produit rappelle celle de l'acétate de bornyle.

3°) Epoxyde de β Pinène

L'époxyde de β pinène est préparé par action de l'acide perbenzoïque sur le carbure. Ses constantes physiques sont les suivantes :

$E_{\frac{I2}{20}}$ = 79°-81°

n_D = 1,4770

$d_{\frac{22}{20}}$ = 0,9702

α_J = -1°5

Son hydrogénation se réalise sous une pression d'hydrogène de 50 kg à 80° pendant 3 heures. Elle s'effectue avec un rendement d'environ 85 % en alcools puisque, pour 85 cm³ d'époxyde de nopinène, on obtient à côté de 18 cm³ d'époxyde récupéré 55 cm³ d'une fraction:

$E_{\frac{I3}{2I}}$ = 112°-114°

n_D = 1,4880

α_J = -14°8

constituée presque entièrement d'isomyrtanol.

Un ester phtalique acide a été préparé suivant la méthode indiquée par ZACHAREWICZ (26): 13 g d'isomyrtanol sont chauffés à 130° pendant 5 heures avec 12 g d'anhydride phtalique. Après refroidissement, le contenu du ballon est traité par du carbonate de soude jusqu'à réaction neutre et on extrait à l'éther les produits organiques n'ayant pas réagi. La couche aqueuse, après acidification par HCl, laisse précipiter l'ester phtalique acide. Celui-ci a été recristallisé à 12 reprises dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole

	F	=	122°-123°
	$[\alpha]_D$	=	-4°8 dans l'alcool
Analyse	C calculé % :	=	71,40
	trouvé	=	71,52
	H calculé %	=	7,32
	trouvé	=	7,48

Ester acétique de l'isomyrtanol : 10 g d'alcool sont traités à ébullition par 10 cm³ d'anhydride acétique pendant 4 heures. Après distillation, l'acétate obtenu présente les constantes suivantes :

E_{11}^{18}	=	11°-113°
n_D^{18}	=	1,4688
α_J	=	-9°8

Les spectres RAMAN, effectués sur notre isomyrtanol et sur son ester acétique, sont identiques à ceux décrits par ZACHAREWICZ (26).

4°) Epoxyde de Tétrahydromyrcène

On introduit dans un autoclave d'un litre 63 g (76 cm³) d'époxyde de tétrahydromyrcène, 100 cm³ d'alcool et 5 g de nickel de RANEY. La pression d'hydrogène est de 70 kg / cm² et la température de 130°.

La réaction dure environ 8 heures. Le rendement est de 85 % en alcool, compte tenu de la fraction d'époxyde récupéré (15 cm³).

Le mélange de diméthyl 3-7 octanols obtenu (50 cm³) a les constantes ci-après .

BIBLIOGRAPHIE

- (I) E. ROYALS et L.L. HARRELL . J. Amer. Chem. Soc. 1955, 3405
 - (2) HARRY SCHMIDT. Ber. 1929, 62, 103
 - (3) JOHNSTON et READ. J. Chem. So. 1934, 233
 - (4) BOWDEN, HEILBRONN, JONES et WEEDON . J. Chem. Soc. 1946, 43.
 - (5) DEUSSEN . J.;. Prkt. Chem. 1914, 318.
 - (6) RUPE et DORCHKY ; Ber. 1906, 2113, 2372 .
 - (7) GLOD, SCHMIDT . Ber. 1884, 1577 .
 - (8) SIMONSEN. The Terpenes. Vol. I. 2° ed. Cambridge. 1953.
 - (9) DELABY et SABETAY. Bull. Soc. Chim. 1935, 1716.
 - (10) HASSELL, O. RESEARCH . Lond. 1950, 3, 504.
 - (II) BECKETT, C.W. FREEMAN. N.K. et PITZER. K.S. J. Amer. Chem. Soc. 1948, 70, 4227.
 - (I2) E.A. BRAUDE et E.R.H JONES. J. Chem . Soc. 1945, 499.
 - (I3) WALLACH. Ann . Chem. 1893, 275, 114.
 - (I4) WALLACH. Ann . Chem. 1895, 286, 130.
 - (I5) SHORT et READ. J; Chem. Soc. 1939, 1044.
 - (I6) BAEYER . Ber. 1894, 1923.
 - (I7) PIGOULIEVSKI et KOGINE. Zh. Obshch. Khim. 1957, 803.
 - (I8) DUPONT. DULOU., DESREUX et PICOUX; . Bull. Soc. Chim. 1938, 322.
 - (I9) A. KERGOMARD. Ann. Chim. 1953; 153.
 - (20) S.M. LINDER et F.P. GREENSPAN . J. Org. Chem. Soc. 1957, 949.
 - (21) CHITWOOD et FREURE. J. Amer. Chem. Soc. 1946, 68, 680.
 - (22) BROWN; . BREWSTER et FLECHTER. J. Amer. Chem. Soc. 1945, 499.
 - (23) A. KERGOMARD et R. de BOISSET. A paraître.
 - (24) L. DESALBRES. B. LAHOURCADE et J. RACHE. Bull. Soc. Chim. 1956, 762.
 - (25) A.K. BOSE, Experientia. 1952, 8, 458.
 - (26) W?S? ZACHAREWICZ. Thèse PARIS 1935.
 - (27) B. OTTAR. ACTA. Chem. Scand. 1947, I, 283.
 - (28) A. KERGOMARD et C. SANDRIS . Bull. Soc. Chim. 1954, 1260.
 - (29) A. KERGOMARD et Mlle J. BIGOU. Bull. Soc. Chim. 1956, 486.
 - (30) REVUE GENERALE - EXPERIENTIA - 1954, 351, 356.
 - (31) DULOU . Thèse. PARIS 1934.
 - (32) Mme CHRETIEN - BESSIERE. Thèse. PARIS. 1957.
-

TABLE DES MATIERES

	Pages
Introduction -----	I
 Première Partie -----	
I° Isomérisation des époxydes sur alumine -----	5
I°) Isomérisation de l'époxyde de limonène -----	7
2°) Isomérisation de l'époxyde de carvomenthène -----	18
3°) Isomérisation de l'époxyde de tétrahydromyrcène --	20
 Deuxième Partie -----	
Action de l'anhydride acétique sur l'époxyde de limonène. --	22
 Troisième Partie -----	
Addition des alcools aux époxydes en présence d'alcoolates de sodium. -----	24
I°) Action de l'alcool éthylique sur l'époxyde de limonène	24
2°) Action de l'alcool éthylique sur l'époxyde de carvomenthène -----	26
3°) Action de l'alcool méthylique sur l'époxyde de carvomenthène -----	27
 Quatrième Partie -----	
Hydrogénation d'une série d'époxydes : -----	28
I°) Hydrogénation de l'époxyde de carvomenthène -----	31
2°) Hydrogénation de l'époxyde de pinène -----	33
3°) Hydrogénation de l'époxyde de nopinène -----	35

	Pages
4°) Considérations stéréochimiques concernant les 3 réactions précédentes, -----	36
5°) Hydrogénation de l'époxyde de tétrahydromyrcène ---	38

Partie Expérimentale

I - Isomérisation des époxydes sur alumine -----	42
II- Action de l'anhydride acétique sur l'époxyde de limonène -----	51
III Addition des alcools aux époxydes en présence des alcooolates de sodium -----	53
IV Hydrogénation d'une série d'époxydes -----	56
 Bibliographie -----	 63

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

LA CHROMATOGRAPHIE A GAZ

Vu et Approuvé.

Clermont-Ferrand le Novembre 1957

Le Doyen de la Faculté des Sciences.

DELANGE

Vu et Permis d'Imprimer

Le Recteur de l'Académie de Clermont-Ferrand.

LOUIS

